Über das Verhalten von Phenoläthern gegenüber metallorganischen Verbindungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades, genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Margarete von Sääf
aus Baden (Schweiz)

Tag der mündlichen Prüfung: 8. November 1939
Tag der Promotion: 15. Dezember 1939

N 99

Referenten: Doz. Dr. A. Lüttringhaus
Prof. Dr. P. A. Thiessen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

SONDERABDRUCK
AUS „ANGEWANDTE CHEMIE“ 51, 915 [1938]
Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker: A. Verlag Chemie, GmbH., Berlin

Über die Methoden zur Spaltung von Phenoläthern*)

Von Doz. Dr. ARTHUR LÜTTRINGHAUS u. cand. chem. GRETE v. SÄÄF,

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem

In der Praxis des organischen Chemikers gehören die Ätherspaltungen zu der Reihe der weniger sympathischen Operationen. Sie verlangen zumeist ziemlich drastische Bedingungen, welche der idealen Forderung, daß der Angriff des Moleküls jeweils nur an der einen gewünschten Stelle erfolgt, nicht immer gerecht werden.

Bevor wir auf die Fortsetzung unserer eigenen Versuche auf diesem Gebiet eingehen, soll entsprechend einer Anregung der Schriftleitung ein kurzer Überblick über die wichtigsten Methoden zur Spaltung von Äthern gegeben werden, und zwar mit Beschränkung auf solche, deren eine Komponente aromatisch ist. Die Spaltung der Phenoläther wird bekanntlich von der Regel beherrscht, daß, welche Methode auch zur Anwendung kommt, die Bindung des aromatischen Kernes an das Sauerstoffatom stets erhalten bleibt, ausgenommen natürlich Diaryläther, bei denen eine Aryl-Sauerstoff-Bindung gesprengt werden muß.

1. Thermische Spaltung. Während diprimäre aliphatische Äther bis zu Temperaturen von rund 500° beständig sind, zerfallen Phenoläther mit aliphatischer oder cycloaliphatischer Komponente schon unterhalb 400° in Phenole und Äthylene nach dem Beispiel des Cyclohexylphenyläthers[1]):

$$Ph \cdot O \cdot C_6H_{11} \rightarrow Ph \cdot OH + C_6H_{10}.$$

*) Zur Reaktionsweise metallorganischer Verbindungen, III. Mitt.; II. vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1673 [1938].

[1]) *Skraup* u. *Beifuß*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1070 [1927].

Im Sonderfalle der Methyläther verläuft die Pyrolyse im wesentlichen nach dem für Anisol angegebenen Schema[2]):

$$2Ph \cdot O \cdot CH_3 \rightarrow 2Ph \cdot OH + CH_2{=}CH_2$$

Besonders leicht erfolgt der Zerfall, wenn die Ätherbindung durch eine β-ständige Doppelbindung aufgelockert ist und sich ein System mit konjugierten Doppelbindungen bilden kann, wie beim Phenyl-γ-methylcrotyläther[3]),

$$Ph \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH_3 \rightarrow Ph \cdot OH + CH_2{=}CH \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2$$

der schon bei der Destillation unter Atmosphärendruck glatt in Phenol und Isopren zerfällt. Der Einfluß der β-ständigen Äthylenbindung zeigt sich bekanntlich auch in der bei Temperaturen um 200° erfolgenden *Claisen*schen Umlagerung der Phenolallyläther in o-Allylphenole, die hier nicht weiter behandelt werden soll.

2. Reduktive Spaltung. Unter hohem Wasserstoffdruck verläuft die Pyrolyse der Phenoläther nach:

$$Ph \cdot O \cdot R \xrightarrow{H_2} Ph \cdot OH + HR;$$

z. B. liefert Diphenyläther bei 500° unter 100 at Wasserstoff Phenol und Benzol, Diphenylenoxyd analog o-Phenylphenol, indessen wird ein Teil des Sauerstoffs als Wasser herausHydriert[4]). Durch Anwendung von Katalysatoren läßt sich die Spaltungstemperatur wesentlich herunterdrücken, allerdings tritt dann konkurrierend die Hydrierung der aromatischen Kerne auf oder hat sogar den Vorrang; so soll Diphenyläther bei 250° mit Nickelkatalysator zunächst kernhydriert und dann erst zu Cyclohexanol und Cyclohexan gespalten werden[5]). In Gegenwart von *Raney*-Nickel sollen dagegen bei 150—200° Diaryläther vor der Kernhydrierung gespalten werden[6]). Bei Alkyl-aryläthern erfolgt zuerst Kernhydrierung[7]). Ist aber die Ätherbindung durch

[2]) *Meyer* u. *Hofmann*, Mh. Chem. **38**, 343 [1917]; *Bamberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 1819 [1886].

[3]) *Claisen* u. *Tietze*, ebenda **59**, 2349 [1926]; *Hurd* u. *Puterbaugh*, J. Org. Chem. **2**, 381 [1937].

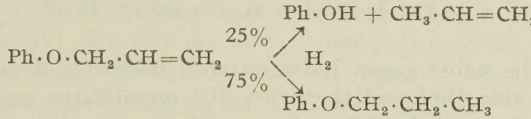
[4]) *Ogawa*, Bull. chem. Soc. Japan **6**, 174 [1931].

[5]) *Komatsu*, ebenda **5**, 241 [1930]; *Ipatiew*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1001 [1908].

[6]) *Duzee* u. *Adkins*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 147 [1935].

[7]) *v. Braun, Kamp* u. *Friedrich-Liebenberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 973, 1598 [1937].

passende Substituenten beeinflußt, so kann die Spaltung den Vorrang haben; Benzylphenyläther wird in Gegenwart von *Raney*-Nickel schon bei 100° zu Toluol und Phenol hydriert[6]), mit Edelmetallkatalysatoren erfolgt die Spaltung schon bei niedrigen Temperaturen und gewöhnlichem Druck[8]). Die Verätherung durch Benzylgruppen, die auf so milde Weise wieder entfernt werden können, ist von *Freudenberg*[9]) allgemein zum vorübergehenden Schutz von Hydroxylgruppen empfohlen worden und hat besonders in der Zuckerchemie Bedeutung erlangt, ist aber auch bei Phenolen geeignet. Bei Phenolallyläther ist die Ätherbindung so empfindlich, daß die hydrierende Spaltung in Gegenwart von Palladiumkatalysator mit der rasch erfolgenden Absättigung der Äthylenbindung derart konkurriert, daß neben 75% Propylphenyläther 25% Phenol gebildet werden[10]).



Andersartig verlaufen in einigen speziellen Fällen — es handelt sich stets um Äther von Polyoxybenzolen — reduktive Spaltungen durch Natrium und Alkohol. Z. B. läßt sich mit dieser Reduktionsmethode Gallussäuretrimethyläther unter Beseitigung von zwei Methoxylgruppen in m-Methoxybenzoesäure überführen[11]). Übrigens ist die Anwesenheit der Carboxylgruppe für diese Reaktion nicht erforderlich, denn auch aus Pyrogalloltrimethyläther läßt sich das mittlere Methoxyl unter Bildung von Resorcindimethyläther entfernen[12]). Hier besteht also eine scheinbare Ausnahme von der eingangs erwähnten Regel, daß die Aryl-Sauerstoff-Bindung stets intakt bleibt. Es ist aber zu berücksichtigen, daß hier ein anderer Mechanismus vorliegt, bei dem primäre Natriumaddition am Kern und nachfolgende Abspaltung von Natriummethylat unter der Tendenz der

---

[8]) *E. Merck* (Erf. *Wolfes* u. *Krauß*), D. R. P. 407487; 417926 [1923/24].

[9]) *Freudenberg, Dürr* u. *v. Hochstetter*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1735 [1928].

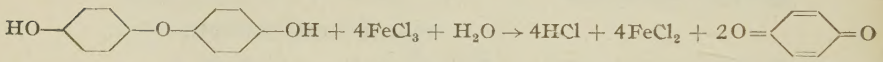
[10]) *E. Bergmann* u. *Heimhold*, J. chem. Soc. London **1935**, 1365.

[11]) *Semmler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1768 [1908].

[12]) *Thoms*, ebenda **44**, 2134 [1911].

Wiederaromatisierung anzunehmen ist. Bei der carboxylfreien Verbindung, bei der diese Reaktion weniger zu erwarten ist als bei der Säure, wird die Metalladdition offenbar durch die Anhäufung der Methoxylgruppen und damit verknüpfte Mesomerieeffekte ermöglicht.

3. Spaltung durch Dehydrierung. In besonders gelagerten Fällen, zumal wenn die Möglichkeit zur Ausbildung chinoider Systeme gegeben ist, erfolgt oft sehr leicht eine Spaltung durch dehydrierende Agenzien. Z. B. wird Hydrochinonmonomethyläther durch Silbernitrat oder durch salpetrige Säure in Chinon verwandelt[13]). Die Reaktion bedarf zur Einleitung des Vorhandenseins eines aktiven Wasserstoffatoms: der Dimethyläther wird nicht oxydiert. Besonders instruktiv ist die Dehydrierung des p,p'-Dioxydiphenyläthers zu p-Benzochinon[14]) durch Eisenchlorid,



wobei die selbst gegen Jodwasserstoff resistente Sauerstoffbrücke des Diphenyläthers bei 70° quantitativ gesprengt wird. Eine ähnliche Reaktion stellt die Überführung von Pyrogallol-tribenzyläther in 2,6-Dibenzyloxy-p-benzochinon durch Salpetersäure dar[15]).

Beispiel[14]): 2,5 g p-Dioxy-diphenyläther werden mit 13 g $FeCl_3$ und 80 cm³ H_2O erwärmt; die Chinonbildung beginnt bei 70°. Durch weiteres Erwärmen werden insgesamt 0,6 g Benzochinon übergetrieben. Die gleiche Menge Chinon wird im analog ausgeführten Blindversuch aus 2,5 g Chinon und Eisenchloridlösung erhalten.

4. Spaltung durch Säuren. Die klassische und meist angewandte Spaltungsmethode mittels Halogenwasserstoff, die über Oxoniumverbindungen führt, bedarf keiner breiten Beschreibung. Die Überlegenheit des Jodwasserstoffs in dieser Reihe beruht außer auf der hohen Dissoziationskonstante und der hohen Konzentration beim Siedepunkt wohl auch auf dem besseren Lösungsvermögen. Da dieses jedoch für Äther höheren Molekulargewichtes immer noch recht gering ist, setzt man zweckmäßig geeignete

[13]) *Kauffmann* u. *Fritz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1214 [1910].

[14]) Für die Mitteilung sowie die Erlaubnis zur Zitierung dieser von *A. Lüttringhaus sen.* aufgefundenen Reaktion sind wir der I. G. Farbenindustrie, Hauptlaboratorium Ludwigshafen, zu Dank verpflichtet.

[15]) *Baker*, *Nodzu* u. *Robinson*, J. chem. Soc. London **1929**, 79; *Goldworthy* u. *Robinson*, ebenda **1938**, 56.

Lösungsmittel zu, wie Phenol oder Eisessig[16]). Hierbei kommt man zumeist auch mit der wohlfeileren 48%igen Bromwasserstoffsäure aus; man setzt ihr so viel Eisessig zu, daß das siedende Gemisch den Äther eben löst[16]). Will man zu weitgehender Verdünnung begegnen, so verwendet man mit Vorteil statt Eisessig Essigsäureanhydrid. Wir erzielten so bei offenen und cyclischen Dioxyaryläthern stets nahezu quantitative Spaltung.

Beispiel[17]): 24 g p,p'-Dimethoxy-diphenyläther werden mit der vorsichtig bereiteten Mischung von 60 cm³ 48%iger Bromwasserstoffsäure und 30 cm³ Essigsäureanhydrid 4 h gekocht und in 300 cm³ warmes Wasser gegossen. Beim Erkalten kristallisieren 19,7 g entspr. 93% d. Th. des Dioxydiphenyläthers in farblosen Blättchen. Die Entmethylierung durch $AlCl_3$ liefert demgegenüber viel harzige Beimengungen.

Die Verwendung wasserfreier Eisessig-HBr-Mischungen scheint, vielleicht wegen der geringeren Dissoziation, nachteilig zu sein[16]). Wasserfreier, verflüssigter Chlorwasserstoff ist wohl aus dem gleichen Grunde zur Spaltung von Phenoläthern wenig befähigt[18]).

Ein anderer Kunstgriff, die Löslichkeit der Äther zu erhöhen, besteht in dem Zusammenschmelzen mit salzsaurem Anilin, das infolge seiner Dissoziationstendenz wie Chlorwasserstoff wirkt, die Anwendung hoher Temperaturen gestattet und Druckgefäße entbehrlich macht. Diese von *Klemenc*[19]) vorgeschlagene Methode bewährt sich vornehmlich bei den Äthern, die leichtflüchtige Halogenalkyle liefern, also besonders bei den gewöhnlich vorliegenden Methyl- und Äthyläthern. Alkoxycarbonsäuren liefern bei dieser Operation die Anilide der entsprechenden Phenolcarbonsäuren. Führt man die Methode so aus, daß man trockenen HCl in die erhitzte Anilin-Phenoläthermischung einleitet, so kommt man mit 0,1 Mol Anilin aus[20]).

Beispiel[19]): Das Gemenge von 1 Teil Anissäure mit 3—4 Teilen Anilinhydrochlorid erhitzt man $^1/_2$—1 h auf 180—200°, gießt die noch warme Schmelze in starke Salzsäure und kristallisiert den ungelösten Teil aus Wasser um. Ausbeute an reinem p-Oxybenzoesäureanilid 80%.

---

[16]) *Stoermer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 321 [1908]; *Weishut*, Mh. Chem. **33**, 1165 [1912].

[17]) *Lüttringhaus*, Liebigs Ann. Chem. **528**, 181, 211, 223 [1937].

[18]) *Schlubach, Elsner* u. *Knoop*, diese Ztschr. **47**, 130 [1934].

[19]) *Klemenc*, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1371 [1916].

[20]) *Zofin* u. *Tschchikowadse*, Chem. Ztrbl. **1933**, II, 3118.

Die Geschwindigkeit der Phenolätherspaltung durch Säuren wird stark von konstitutionellen Faktoren beeinflußt. Bei der Spaltung mit Salzsäure(10facher Überschuß) in homogener wäßriger Eisessiglösung (mit HBr ist der Geschwindigkeitskoeffizient durchweg 6fach höher, mit HJ so groß, daß die genaue kinetische Messung schwierig wird) wirken beim Anisol weitere Kernsubstituenten in der Reihe $Br < Cl < NH_2 \cdot HX < H < OH < CH_3 < OCH_3$ beschleunigend auf die Spaltung. Der Einfluß der Stellung zum vorhandenen Methoxyl auf die Spaltungsgeschwindigkeit steigt in der Reihenfolge $m < o < p$; bei m-dirigierenden Substituenten, wie Acetyl- und Nitrogruppe, ist die Reihenfolge umgekehrt $p < o < m$[21]). Diese kinetischen Messungen bestätigen übrigens, daß die Spaltung durch Säuren über Oxoniumverbindungen verläuft.

Die Eigenschaft der Dioxyaryläther, besonders rasch gespalten zu werden, ist bisweilen mit Vorteil dort verwendet worden, wo aktive Gruppen intermediären Schutz durch Verätherung erfordern, z. B. bei der Synthese langkettiger Polymethylendijodide[22]):

$$Br \cdot (CH_2)_n \cdot Br \rightarrow (p)CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot (CH_2)_n \cdot Br \xrightarrow{Na}$$
$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot (CH_2)_n(CH_2)_n \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \xrightarrow{HJ} J \cdot (CH_2)_n(CH_2)_n \cdot J$$

Verwendet man statt des Hydrochinon-monomethyläthers zur Verätherung das einfache Phenol, so ist bei größerer Kettenlänge die nachfolgende Abspaltung durch Jodwasserstoff nicht mehr zu erzwingen.

Besonders leicht werden wiederum Benzyläther gespalten, z. B. schon bei Temperaturen unter 100° durch Salzsäure, also unter Bedingungen, die andere Alkoxyle nahezu intakt lassen. Dies ist oft mit großem Geschick zu synthetischen Zwecken ausgenützt worden, vgl. z. B.[15]).

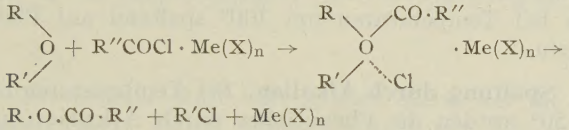
Vielfach lassen sich zur Spaltung auch andere Säuren verwenden, z. B. Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure. Bei den leicht spaltbaren Äthern von aromatischen Polyoxyverbindungen läßt sich aus diesem Grunde bei der Sulfonierung eine Abspaltung von Alkoxylen manchmal nicht vermeiden. Brenzcatechin-dibutyl- und -diamyläther werden nicht sulfuriert, sondern gespalten[23]). Erhitzen mit Eisessig-

[21]) *Ghaswalla* u. *Donnan*, J. chem. Soc. London **1936**, 1341; vgl. auch *Birosel*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 1944 [1930]; **53**, 1408 [1931].
[22]) *Ziegler* u. *Weber*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1275 [1937].
[23]) *Hughes* u. *Lions*, Chem. Ztrbl. **1938**, I, 4033.

Schwefelsäure führt Phenolalkyläther in Phenol und Alkylacetat über[23a]).

Beispiel[24]): Zur Suspension von 4 g p-Nitro-o-brom-phenetol in 25 cm³ Wasser gibt man 50 cm³ Schwefelsäure, erhitzt 1 h auf dem Wasserbad, fügt weitere 50 cm³ H_2SO_4 zu und gießt nach weiterem 4std. Erhitzen auf Eis. Ausbeute 3,5 g rohes Bromnitrophenol.

5. Spaltung über Metallsalzkomplexe. In Gegenwart von gewissen Metallsalzen, wie $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, $SbCl_5$ sowie auch von BF_3 sind Säurechloride und -anhydride zur Spaltung von Äthern befähigt[25]). (Säurebromide und besonders -jodide spalten auch ohne diese Katalysatoren.) *Meerwein*[26]) hat nachgewiesen, daß sich hierbei zunächst Komplexe aus Säurechlorid (bzw. -anhydrid) und Metallhalogenid bilden, die die Acylverbindungen sehr starker Säuren darstellen und sich weiterhin an Äthersauerstoff zu Oxoniumkomplexen addieren; diese zerfallen entsprechend der Dissoziationstendenz der Oxoniumsalze in Ester, Alkylhalogenide und Metallhalogenide, wobei bisweilen die entstandenen Ester mit den Metallsalzen wiederum Additionsverbindungen eingehen.



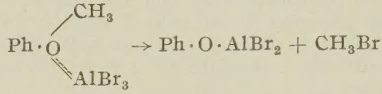
$$R\cdot O.CO\cdot R'' + R'Cl + Me(X)_n$$

Eine solche Zwischenverbindung mit Benzoylchlorid + $SbCl_5$ konnte *Meerwein* aus Dimethylpyron isolieren; diesem Forscher gelang bekanntlich auch die Darstellung echter Trialkyloxoniumsalze[27]).

Auch die häufig angewandte Spaltung der Phenoläther mittels Aluminiumchlorid[28]) führt über ähnliche Zwischenverbindungen. Im Falle des Aluminiumbromids, das wegen seiner Löslichkeit in indifferenten Lösungsmitteln, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, ein besonders elegantes Spaltungsmittel darstellt, gelang *Pfeiffer* u.

[23a]) *Wohl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2177 [1910].
[24]) *Diels* u. *Bunzl*, ebenda **38**, 1491 [1905].
[25]) *Knoevenagel*, Liebigs Ann. Chem. **402**, 111 [1914].
[26]) *Meerwein* u. *Maier-Hüser*, J. prakt. Chem. [N. F.] **134**, 51 [1932]; *Hückel* u. *Bretschneider*, ebenda **151**, 61 [1938].
[27]) *Meerwein* u. Mitarb., J. prakt. Chem. [N. F.] **147**, 297 [1937].
[28]) *Hartmann* u. *Gattermann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 3531 [1892]; vgl. *Kränzlein*: Aluminiumchlorid in d. organ. Chem., Berlin 1932.

Haack[29]) die Isolierung zahlreicher solcher Komplexe. Beim Erwärmen zerfallen sie nach dem Schema:



Diese Autoren wiesen nach, daß die Spaltung eine Lokalisation des $AlBr_3$ am Äthersauerstoff zur Voraussetzung hat: die Verbindung von p-Methoxy-benzalaceton mit einem Mol $AlBr_3$ wird nicht gespalten, weil zunächst der Carbonylsauerstoff das Salz addiert; erst ein weiteres Molekül $AlBr_3$ addiert sich am Äthersauerstoff und ermöglicht die Spaltung.

Beispiel[29]): 1 g p,p'-Dimethoxy-benzophenon und 3,5 g $AlBr_3$ kocht man in benzolischer Lösung, bis sich der dichte hellgelbe kristallinische Niederschlag nicht weiter vermehrt, zersetzt diesen mit verd. Säure und kristallisiert das ausgefällte Produkt aus verd. Alkohol um. Das Dioxybenzophenon kristallisiert in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 211—212°.

Über partielle Entmethylierung durch $AlCl_3$ vgl. [30]). Auch Magnesiumbromid[31]) und besonders das Jodid[32]) wirken bei Temperaturen um 100° spaltend auf Phenoläther ein.

6. Spaltung durch Alkalien. Bei Temperaturen oberhalb 150° werden die Phenoläther durch Alkalien unter Bildung von Phenolaten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen gespalten. Diphenylenoxyd liefert in der Kalischmelze o-Diphenol[33]). Vorteilhaft erweist sich ein Zusatz von Äthyl- oder einem höher siedenden Alkohol[34]) sowie die Verwendung von Alkoholaten. Die alkalische Spaltungsmethode verwendet man oft mit Vorteil bei Substanzen, bei denen die Behandlung mit Säuren entweder erfolglos ist oder zu unerwünschten Nebenreaktionen führt. Bei Polyalkoxyarylen, die auch von Alkalien leichter angegriffen werden, läßt sich häufig partielle Spaltung erzielen; Veratrol z. B. läßt sich in guter Ausbeute durch 3stündiges

[29]) *Pfeiffer* u. *Haack*, Liebigs Ann. Chem. **460**, 156 [1928]; *Späth* u. *Kainroth*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1662 [1938].

[30]) *E. Merck*, D. R. P. 94852.

[31]) *Gilman* u. *Schulze*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **47**, 752 [1928].

[32]) *Grignard* u. *Ritz*, Bull. Soc. chim. France [5] **3**, 1181 [1936].

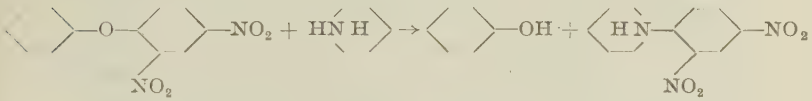
[33]) *Kraemer* u. *Weißgerber*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1662 [1901].

[34]) *Stoermer* u. *Kohlert*, ebenda **34**, 1812 [1901].

Erhitzen mit gleichen Teilen Ätzkali und Alkohol in Guajacol verwandeln[35]). Isoeugenolmethyl- und -äthyläther werden durch alkohol. Kali vornehmlich in der 4-Stellung gespalten[36]), Natriumalkoholat sprengt beide Alkoxyle etwa zu gleichen Teilen ab[37]). Nitrogruppen im Kern erleichtern die Spaltung. Beim Nitrohydrochinon-dimethyläther wird durch siedende 10%ige wäßrig-alkoholische Kalilauge nur das orthoständige Methoxyl abgespalten[38]).

Beispiel[37]): 25 g i-Eugenolmethyläther erhitzt man im Rührautoklaven mit der Lösung von 15 g Na in 200 g Alkohol $3^1/_2$ h auf 170°, neutralisiert mit Salzsäure, bringt zur Trockne, behandelt mit verd. Natronlauge, trennt mit Äther Ausgangsmaterial ab, fällt mit Kohlensäure und äthert erschöpfend aus. Der Rückstand des Auszuges liefert nach Destillation und wiederholtem Umkristallisieren aus verd. Alkohol reines i-Chavibetol vom Schmp. 96°.

Polynitrophenoläther werden, oft schon unter milden Bedingungen, von Ammoniak, primären und sekundären Aminen aufgespalten[39]); 2,4-Dinitro-diphenyläther liefert mit Piperidin recht glatt Phenol und N-(2,4-dinitro-phenyl)-piperidin.



Der basische Rest tritt an den Kern, der die Nitrogruppen trägt. Durch bloßes Erhitzen mit Wasser wird Dinitroanissäure bereits bei 150° entmethyliert[40]). Übrigens wird auch o-Methoxy-benzoesäure durch 5stündiges Erhitzen mit Wasser auf 200° unter gleichzeitiger Decarboxylierung zum Teil in Phenol verwandelt; nebenbei entsteht etwas Methoxybenzoesäuremethylester[41]). Sehr leicht werden auch Äther von Oxychinonen gespalten, oft schon mit kalter verd. Natronlauge[42]). Alizarin-l-methyläther wird durch längeres Kochen mit Baryt entmethyliert[43]).

---

[35]) *E. Merck*, D. R. P. 78910, 94852, 162658; *Riedel-de Haën*, D. R. P. 572961 u. a.; *Bouveault*, Bull. Soc. chim. France [3] **19**, 76 [1898].

[36]) *Junge*, Chem. Ztrbl. **1932**, II, 2818; **1933**, II, 460.

[37]) *v. Wacek* u. *Morghen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 183 [1937]; dort weitere Literatur.

[38]) *Kauffmann* u. *Fritz*, ebenda **43**, 1214 [1910].

[39]) *Le Fèvre*, J. chem. Soc. London **1927**, 1168.

[40]) *Salkowski* u. *Rudolph*, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 1254 [1877].

[41]) *Schorigin*, ebenda **64**, 274 [1931].

[42]) *Kögl* u. *Postowsky*, Liebigs Ann. Chem. **444**, 161 [1925].

[43]) *Perkin*, J. chem. Soc. London **1907**, 2069.

7. Spaltung durch Alkalimetalle. Bei hohen Temperaturen werden Phenoläther durch Natrium, wie *Schorigin*[44]) fand, gespalten. Übersichtlicher verläuft die von *Ziegler*[45]) entdeckte und aufgeklärte Spaltung durch Kalium, das zumeist in der flüssigen Legierung mit Natrium zur Anwendung kommt, bei tiefen Temperaturen. Normale Phenolalkyläther sind ziemlich beständig gegen dieses Metall, dagegen wird Diphenyläther nach der *Ziegler*schen Methode überraschend leicht gespalten[46]):

$$Ph \cdot O \cdot Ph \xrightarrow{2\,K} Ph \cdot O \cdot K + K \cdot Ph$$

Die Bildung des Kaliumphenyls läßt sich leicht durch die übliche Überführung in Benzoesäure mittels CO_2 nachweisen.

Beispiel[46]): 3,3 g Diphenyläther schüttelt man in benzolischer Lösung im *Schlenk*-Rohr mit der flüssigen Mischung von 1,8 g Kalium und 0,3 g Natrium 10 Tage auf der Maschine; die Lösung wird dunkel und undurchsichtig. Nach Einleiten von trocknem CO_2 und Zerstörung des überschüssigen Metalls durch Alkohol trennt man Neutralteile ab (daraus 0,45 g Ausgangsmaterial), scheidet das Phenol durch CO_2 ab (Ausbeute 1,8 g) und isoliert die Benzoesäure auf übliche Weise. Im Destillationsrückstand des Phenols befinden sich höher siedende, noch nicht identifizierte Produkte.

Auch Natrium vermag Diphenyläther bei tiefen Temperaturen recht glatt zu spalten, wenn seine Lösung in flüssigem Ammoniak zur Anwendung kommt[47]). Leichter noch werden Trityläther sowie auch Benzyläther von Phenolen gespalten.

Mit Erfolg wandten *Freudenberg*[48]) u. Mitarb. diese Spaltungsmethode beim Lignin an: Der Methoxylgehalt sank nach zweimaligem Behandeln mit Kalium-Ammoniak-Lösung von 15 auf 6%. Natrium wirkte analog, jedoch schwächer. Auch Kaliumamid in Ammoniaklösung entmethylierte partiell, jedoch mit geringerer Geschwindigkeit als das Metall; Natriumamid war nur schwach wirksam.

Die Spaltung durch Alkalimetalle nach dem für Diphenyläther gegebenen Schema macht vielfach nicht bei der Bildung der metallorganischen Verbindung Halt, sondern

[44]) *Schorigin*, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 176 [1923]; **57**, 1627 [1924]; **58**, 2028 [1925]; **59**, 2502 [1926].

[45]) *Ziegler* u. *Thielmann*, ebenda **56**, 1740 [1923]; Liebigs Ann. Chem. **437**, 227 [1924]; **479**, 150 [1930].

[46]) *Eug. Müller*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2171 [1936].

[47]) *Schorigin*, Chem. Ztrbl. **1937**, II, 1993; *Sartoretto* u. *Sowa*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 603 [1937]; *Weber* u. *Sowa*, ebenda **60**, 94 [1938].

[48]) *Freudenberg*, *Engler*, *Flickinger*, *Sobek* u. *Klink*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1810 [1938].

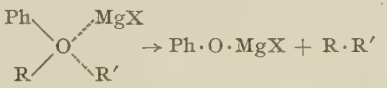
letztere kann auf noch unveränderten Äther einwirken. So erklärt sich z. B. die Bildung von Dibenzyl bei der Einwirkung von Na in NH_3 auf Phenylbenzyläther[47]):

$$Ph \cdot O \cdot CH_2 \cdot Ph \xrightarrow{2Na} Ph \cdot O \cdot Na + Na \cdot CH_2 \cdot Ph$$
$$Ph \cdot O \cdot CH_2 \cdot Ph + Na \cdot CH_2 \cdot Ph \rightarrow Ph \cdot O \cdot Na + Ph \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Ph$$

Für das Zustandekommen solcher Sekundärreaktionen sind neben der Reaktionsfähigkeit des Äthers und der alkaliorganischen Verbindung auch deren Löslichkeit sowie der von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abhängige Dissoziationsgrad verantwortlich.

Die Reaktionen dieser Art sollen jedoch in einem getrennten Abschnitt behandelt werden, der

8. Spaltung durch metallorganische Verbindungen. Schon *Grignard* hat beobachtet, daß die Indifferenz der Phenoläther gegenüber magnesiumorganischen Verbindungen bei Temperaturen oberhalb 120° verschwindet. Es findet langsam, bei 180—200° rascher, eine Spaltung der Äther statt. Die Arbeiten *Grignards*[32]), *Spaeths*[49]), *Simonis'*[50]) und anderer Autoren haben ergeben, daß zum Zustandekommen der Spaltung die Phenoläther offenbar den bei der Darstellung der *Grignard*-Verbindungen angewandten Äthyläther aus seiner sehr stabilen Komplexverbindung mit dem Alkylmagnesiumhalogenid zunächst verdrängen müssen. Die neue Additionsverbindung zerfällt dann bei höherer Temperatur in ähnlicher Weise wie die schon beschriebenen $AlBr_3$-Ätherverbindungen, wie überhaupt die Spaltung der Äther zahlreiche Beispiele für die Einleitung von Reaktionen durch primäre Bildung von Additionsverbindungen liefert.



Die Halogenkomponente der *Grignard*-Verbindung ist auf die Geschwindigkeit der Spaltung von ziemlichem Einfluß: Unter gleichen Bedingungen beträgt der Spaltungsgrad von Phenetol mit Methylmagnesiumbromid 16%, mit dem Jodid dagegen 80%[32]).

[49]) *Späth*, Mh. Chem. **35**, 319 [1914].
[50]) *Simonis* u. *Rennert*, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 269 [1914].

Beispiel[49]): 10 g Veratrol erhitzt man mit der bei 130° konzentrierten Lösung aus 1,75 g Magnesium und 10,2 g Methyljodid auf 160—170°, bis die Gasentwicklung aufhört, zersetzt mit verd. Salzsäure, nimmt in Äther auf, entzieht diesem durch Kalilauge die phenolischen Anteile und isoliert diese nach Ansäuern durch Ausäthern und Destillation. Es resultiert Guajacol vom Sdp.$_{11}$ 89—93° in 85%iger Ausbeute.

Auch diese Spaltungsmethode führt vielfach dort zum Erfolg, wo die übliche saure Spaltung zu unerwünschten Komplikationen führt, z. B. bei Phenoläthern mit ungesättigter Seitenkette. Immerhin sind die Bedingungen auch hier recht drastisch und verursachen häufig die Bildung von Nebenprodukten[51]). Überraschend leicht und glatt erfolgt die Spaltung, wie wir kürzlich fanden[52]), bei Phenoläthern mit β,γ-ungesättigter Alkylkomponente, im einfachsten Falle beim Phenolallyläther. Dieser wird durch *Grignard*-Verbindungen bei 55° in kurzer Zeit gespalten nach dem (den näheren Mechanismus nicht berücksichtigenden) Schema

$$Ph{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}CH{:}CH_2 + R{\cdot}Mg{\cdot}X \rightarrow Ph{\cdot}O{\cdot}MgX + R{\cdot}CH_2{\cdot}CH{:}CH_2$$

Die Allylierung erscheint uns deshalb zur vorübergehenden Blockierung phenolischer Hydroxyle recht geeignet. Außerdem erhält die Reaktion durch die bequeme Darstellungsmöglichkeit der um 3 C-Atome reicheren Verbindungen mit endständiger Doppelbindung aus *Grignard*-Verbindungen (wie bei der Umsetzung mit Allylhalogeniden) synthetische Bedeutung. Wir fanden neuerlich, daß die Reaktion mit merklicher Geschwindigkeit schon bei Zimmertemperatur, rascher bei 37° in ätherischer Lösung vor sich geht (siehe Versuchsteil). Der auflockernde Einfluß der β-ständigen Doppelbindung, entsprechend den in der „Doppelbindungsregel" von *O. Schmidt*[53]) zusammengefaßten und theoretisch begründeten Erfahrungen, zeigt sich hier beim Vergleich mit den gesättigten Alkylaryläthern besonders ausgeprägt. Wesentlich stabiler zeigt sich bereits der Benzyläther des Phenols, den wir bei 80° noch völlig indifferent gegen *Grignard*-Verbindungen fanden[52]). Erst der Einfluß mehrerer Phenylkerne, z. B. im Phenyltrityläther[54]), kommt hier etwa dem einer Äthylenbindung gleich.

[51]) *Serini* u. *Steinruck*, Naturwiss. **25**, 682 [1937].
[52]) *Lüttringhaus, v. Sääf* u. *Hauschild*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1673 [1938].
[53]) *O. Schmidt*, ebenda **69**, 1855 [1936] u. viele andere Arbeiten.
[54]) *Gomberg*, J. Amer. chem. Soc. **39**, 2013 [1917].

Insgesamt zeigt sich, daß die Festigkeit der Ätherbindung gegenüber spaltend wirkenden Reagenzien sowohl von der Arylseite (z. B. durch Nitrogruppen, benachbarte chinoide Ringe, Anhäufung weiterer Alkoxylgruppen u. a. m., wie schon beschrieben) wie hier von der Alkylseite her durch konstitutionelle Faktoren innerhalb weiter Grenzen beeinflußt wird.

Wie zu erwarten, werden die *Grignard*-Verbindungen in ihrer Wirksamkeit durch die alkaliorganischen Verbindungen übertroffen. Lithiumphenyl fanden wir bei Temperaturen unterhalb 50° noch ohne jede spaltende Wirkung auf Phenoläther mit gesättigtem primären oder sekundären Alkylrest, sowie auf Diphenyläther. Dagegen spaltet es Phenylbenzyläther schon bei niedrigen Temperaturen, und mit dem Allyläther reagiert es unter starker Wärmetönung. Bei der Spaltung des Guajacolallyläthers entsteht neben Guajacol auch etwas Brenzcatechin; die (beim Anisol) gegen Lithiumphenyl unter diesen Bedingungen stabile Methoxylgruppe wird hier wohl angegriffen, weil die Ablösung der Allylgruppe die Bindung in 4-Stellung beeinflußt. Noch reaktiver als die Lithiumverbindungen zeigen sich die Natriumalkyle, die aliphatische wie aromatische Äther bereits bei Zimmertemperatur spalten[55]). In der folgenden Tabelle, in der das Verhalten von Vertretern der erwähnten Klassen von Phenoläthern gegenüber den Phenylverbindungen des Magnesiums, Lithiums und Natriums zusammengestellt ist, kommt die Abstufung in der Reaktionsfähigkeit der Äther einerseits und der Organometallverbindungen anderseits deutlich zum Ausdruck.

R	PhMgBr	PhLi	PhNa
1-n-Butyl	—	—	+
2-n-Butyl	—	—	+
Phenyl	—	—	+
Benzyl	—	+	+
Allyl	+	+	+

Verhalten von Äthern Ph·O·R gegen metallorganische Verbindungen bei 50°. (+ bedeutet Spaltung.)

Bei dieser Zusammenstellung wurde lediglich berücksichtigt, ob Spaltung der Ätherbrücke stattfindet oder nicht.

[55]) *Schorigin*, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1931 [1910]; *Hückel* u. *Bretschneider*, J. prakt. Chem. [N. F.] **151**, 61 [1938].

Neben oder vor der reinen Spaltung ist aber noch eine andere Reaktion möglich, der Austausch von Wasserstoff gegen Metall, der nach den grundlegenden Arbeiten von *Schlenk*, *Ziegler*[56]) u. a. Autoren dann erfolgt, wenn gewisse H-Atome durch konstitutionelle Faktoren genügend beweglich gemacht, „acidifiziert" sind. Z. B. vollzieht sich der Umsatz *(Ziegler)*

$$(Ph)_3{>}CH + K\cdot C(CH_3)_2\cdot Ph \rightarrow (Ph)_3{>}CK + HC(CH_3)_2\cdot Ph$$

mit großer Geschwindigkeit und ist praktisch irreversibel. Ähnliche Metallaustauschreaktionen können sich auch bei der Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Phenoläther der eigentlichen Spaltungsreaktion überlagern. Wir fanden bei der Umsetzung von Phenylbenzyläther mit 1,25 Mol Lithiumphenyl nur wenig (14%) des nach der Reaktion

$$Ph\cdot O\cdot CH_2\cdot Ph + LiPh \rightarrow Ph\cdot O\cdot Li + Ph\cdot CH_2\cdot Ph$$

zu erwartenden Diphenylmethans, das wir durch die p·p'-Dinitro-Verbindung identifizieren konnten. Das Hauptprodukt des neutralen Anteils war 1, 1, 2-Triphenyläthan vom Fp.54°. Wir identifizierten es mit einem Präparat, das wir auf durchsichtigerem Wege darstellten: Diphenylmethan wurde mit Hilfe von Natriumphenyl nach der geschilderten Metallaustauschreaktion in seine Mononatriumverbindung übergeführt; diese lieferte beim Umsatz mit Benzylchlorid

$$\begin{matrix} Ph \\ Ph \end{matrix}{>}CH\cdot Na + Cl\cdot CH_2\cdot Ph \rightarrow NaCl + \begin{matrix} Ph \\ Ph \end{matrix}{>}CH\cdot CH_2\cdot Ph$$

den nach Eigenschaften, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt gleichen Kohlenwasserstoff. Die Entstehung des Triphenyläthans kann so zustande kommen, daß zunächst teilweise ein Lithium-Wasserstoff-Austausch stattfindet; der aktivierende Einfluß des Phenylkerns auf die Methylengruppe wird offenbar durch die Phenoxygruppe wesentlich verstärkt. Diese Lithiumverbindung spaltet dann den Benzylphenyläther. Der dabei gebildete Phenyläther des 1,2-Diphenyl-äthanols wird dann durch Lithiumphenyl unter Bildung von Triphenyläthan gespalten:

---

[56]) Vgl. die Zusammenstellungen von *Schlenk* in *Houben-Weyl*: Methoden der organ. Chemie, sowie weiter Liebigs Ann. Chem. **463**, 1, **464**, 1 [1928]; *Ziegler*, diese Ztschr. **49**, 455, 499 [1936].

$$Ph\cdot O\cdot CH_2\cdot Ph + Li\cdot Ph \rightarrow C_6H_6 + Ph\cdot O\cdot \underset{\displaystyle Li}{\underset{|}{C}}H\cdot Ph$$

$$Ph\cdot O\cdot CH_2\cdot Ph + Ph\cdot O\cdot \underset{\displaystyle Li}{\underset{|}{C}}H\cdot Ph \rightarrow Ph\cdot O\cdot Li + Ph\cdot O\cdot \underset{\displaystyle Ph}{\underset{|}{C}}H\cdot CH_2\cdot Ph$$

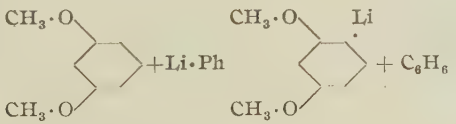
$$Ph\cdot O\cdot \underset{\displaystyle Ph}{\underset{|}{C}}H\cdot CH_2\cdot Ph + Li\cdot Ph \rightarrow Ph\cdot O\cdot Li + \begin{matrix} Ph \\ \diagdown \\ \quad CH\cdot CH_2\cdot Ph \\ \diagup \\ Ph \end{matrix}$$

Natürlich stellt diese Reaktionsfolge nur eine der möglichen dar; schon die Reihenfolge mag anders sein. Außerdem ist nicht ganz von der Hand zu weisen, daß zunächst nach der normalen Spaltungsreaktion Diphenylmethan entsteht, dieses aber im aktivierten Zustand der Entstehung sogleich mit dem (ionisierten) Lithiumphenyl die an sich bei Diphenylmethan sehr träge[56]) verlaufende Metallaustauschreaktion eingeht. Das so gebildete Diphenylmethyllithium würde Phenylbenzyläther ebenfalls unter Bildung von Lithiumphenolat und Triphenyläthan spalten:

$$(Ph)_2\cdot CH\cdot Li + Ph\cdot O\cdot CH_2\cdot Ph \rightarrow Ph\cdot O\cdot Li + (Ph)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot Ph$$

Wir halten indessen eine eingehendere Diskussion für müßig, bevor der Mechanismus dieser Reaktion experimentell geklärt ist. Die Reaktion wurde hauptsächlich erwähnt, um zu zeigen, daß auch Ätherspaltungen dieser Art bisweilen synthetische Bedeutung erlangen dürften.

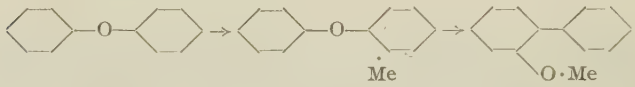
Wesentlich überraschender als solche Austauschreaktionen an beweglichen Methylengruppen ist die kürzlich von *Wittig*[57]) aufgefundene und an einer ganzen Reihe von Beispielen eingehend studierte Substitution von Kernwasserstoffatomen in Phenoläthern durch Lithium mittels Lithiumphenyl, die durchweg mit größerer Geschwindigkeit verläuft als die Spaltung der Ätherbindung. So setzt sich z. B. Resorcin-dimethyläther innerhalb zwei Tagen bei 15—20° praktisch quantitativ zu seiner 4-Lithiumverbindung um.



In den Fällen, in denen ein derartiger Austausch der Spaltung vorausgeht, wird bei der Entalkylierung nicht mehr

[57]) *Wittig, Pockels* u. *Dröge*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1903 [1938]

das ursprüngliche Phenol, sondern ein Homologes entstehen. Wird z. B. bei der Behandlung des Diphenyläthers mit einer metallorganischen Verbindung zunächst ein o-Wasserstoffatom durch Metall ersetzt, so kann sich die entstandene Verbindung entweder direkt durch intramolekulare Umlagerung oder in extramolekularen Reaktionen in o-Oxy-diphenyl verwandeln.



Tatsächlich fand *Spaeth*[49]) bei der Umsetzung des Diphenyläthers mit Äthylmagnesiumbromid neben Phenol o-Phenylphenol, und wir glauben, der von ihm als Umlagerung bezeichneten Reaktion diese Deutung geben zu dürfen (Me = Mg·Br). Auch die bei der Spaltung des Diphenyläthers mit Kalium von *E. Müller*[46]) erhaltenen Nebenprodukte können möglicherweise auf analoge Weise entstanden sein. Über ähnliche, mit Natriumphenyl erhaltene Ergebnisse hoffen wir demnächst gesondert berichten zu können. Daß das Natriumphenyl für die *Wittig*sche Austauschreaktion noch wesentlich befähigter sein dürfte als die Lithiumverbindung, entspricht allen bisherigen Erfahrungen. Die verhältnismäßig schlechten Ausbeuten an Phenol bei der Einwirkung von Natriumalkylen auf Phenoläther [55]) lassen sich ebenfalls so erklären.

Versuche.

Grignard-Verbindungen und Phenolallyläther.

a) n-Butyl-magnesiumbromid. Die aus 17,5 g Magnesium und 105 g (0,75 Mol) 1-Brombutan in 350 cm³ Äther hergestellte und auf 250 cm³ eingeengte *Grignard*-Lösung teilte man in 6 gleiche Portionen und schmolz diese unter Luftabschluß mit je 12 g (0,09 Mol) Phenolallyläther + 10 cm³ Äther in Ampullen ein. Von diesen hob man drei bei 17°, drei bei 34° auf. Die übliche Aufarbeitung[52]) aller Ansätze geschah bezüglich der angewandten Menge Ammonchloridlösung, Äther, Natronlauge, Salzsäure und Waschwasser unter gleichen Bedingungen. Das Phenol wurde durch Destillation isoliert; die Ausbeuten in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer betrugen:

Temp.	3 h	40 h	140 h
17°	<2%	12%	43%
34°	<2%	61%	58%

b) Phenylmagnesiumbromid. Zu der aus 3 g Magnesium und 20 g Brombenzol ($^1/_8$ Mol) in 40 cm³ Äther bereiteten und auf dem Wasserbad soweit wie möglich eingeengten Lösung fügte man unter Stickstoffatmosphäre 13,4 g Phenolallyläther. Nach 210std. Aufbewahren bei 20° im Einschmelzrohr wurde nach üblicher Aufarbeitung Phenol in 63%iger Ausbeute (bezogen auf den Allyläther) erhalten.

Lithiumphenyl und Phenoläther.

Phenyl-1-n-butyläther. 12 g des Äthers befanden sich im Einschmelzrohr mit 0,1 Mol Lithiumphenyl in 90 cm³ Äther 7 Tage bei 40° und wurden dann noch 4 h auf 50° erhitzt. Nach Zersetzung mit Eiswasser unter tunlichstem Luftabschluß zwecks Vermeidung einer Phenolbildung durch Autoxydation des Lithiumphenyls wusch man die ätherische Schicht wiederholt mit Natronlauge und Wasser. Aus ihrem Rückstand wurden durch Vakuumdestillation 11 g Ausgangsmaterial vom $Kp._{11}$ 88,5° unverändert wiedergewonnen. Die Ätherauszüge der angesäuerten alkalischen Extrakte enthielten keine wägbaren Mengen Phenol.

Phenyl-2-n-butyläther. 13 g (0.09 Mol) standen mit 0,1 Mol Lithiumphenyl in 80 cm³ Äther 14 Tage bei 38°. Die Lösung hatte sich nach wenigen Stunden nahezu entfärbt. 11,5 g Ausgangsmaterial vom $Kp._{13}$ 82° wurden zurückerhalten. Phenol konnte nicht nachgewiesen werden.

Diphenyläther. 14 g (0,82 Mol), 0,1 Mol Li-phenyl, 80 cm³ Äther, $4^1/_2$ Tage, 38°, noch 2 h auf 55° erhitzt. 13,1 g Ausgangsmaterial, das auf Impfen bei Zimmertemperatur erstarrte und keine Depression mit Diphenyläther gab, wurde zurückerhalten. Der alkalilösliche Teil enthielt Spuren eines höher siedenden Produktes, jedoch kein Phenol.

Anisol. 6,5 g standen mit 0,065 Mol Li-phenyl in 50 cm³ Äther 7 Tage bei 45°. 6,2 g wurden unverändert zurückerhalten.

Phenolallyläther. 9,4 g (0,07 Mol) des Äthers wurden mit 0,085 Mol Li-phenyl in 70 cm³ Äther vereinigt. Die Mischung erwärmte sich und färbte sich dunkelbraun. Nach Abklingen der Reaktion erwärmte man noch 1 h auf 50° und zersetzte mit Wasser. Aus den alkalischen Auszügen isolierte man durch Ansäuern, Ausäthern und Destillation 5,3 g Phenol entspr. 80 % d.Th. Der Neutralteil war sehr komplexer Zusammensetzung.

Guajacol-allyläther. Beim Zusammengeben von 8,2 g (0,05 Mol) des Äthers mit 1,2 Mol LiC_6H_5 in 95 cm³ Äther erfolgte starke Erwärmung und Verfärbung in Dunkelorange. Nach 4tägigem Aufbewahren bei 38° goß man auf Eis-Essigsäure-Mischung, sättigte mit Kochsalz und ätherte erschöpfend aus. Die Destillation ergab zwei Hauptfraktionen vom $Kp._{14}$ 89—100° bzw. 130—140°. Letztere (1,1 g) erstarrte sofort und schmolz nach Umkristallisieren aus Benzol bei 104° allein und in Mischung mit Brenzcatechin. Der Lösung des Vorlaufs in Äther wurden durch Natronlauge 3,4 g Guajacol entzogen, das bei 203° siedete und bei Zimmertemperatur erstarrte.

1,4-Diphenoxy-buten-(2). 17 g (0,07 Mol) dieses Äthers vereinigten wir mit 0,17 Mol LiC_6H_5; die Lösung, die sich rot färbte, erhitzten wir nach Abklingen der Selbsterwärmung noch 1 h auf

70°. Nach Zersetzung mit Eis isolierten wir aus den alkalilöslichen Teilen 11,8 g Phenol entspr. 89% d. Th. Der Neutralteil ließ sich auch im Hochvakuum nur zum Teil destillieren und enthielt offenbar Reaktionsprodukte hohen Molekulargewichtes.

Phenyl-Benzyläther. 11 g (0,06 Mol) vereinigte man mit 0,075 Mol Lithiumphenyl in 70 cm³ Äther; es erfolgte schwache Erwärmung und Dunkelrotfärbung. Man erwärmte noch $1^1/_2$ h auf 45° und goß auf Eis. Aus den alkalischen Auszügen wurden 4,6 g dest. Phenol (82% d. Th.) erhalten. Der Neutralteil lieferte bei der Destillation unter 0,08 mm Druck eine Fraktion vom Kp. 81—86° (1,4 g) und eine weitere (5,1 g) vom Kp. 128—140°. Es hinterblieb ein geringer fester Rückstand, der unscharf bei 200° schmolz und nicht näher untersucht wurde.

Die erste Fraktion lieferte bei der Nitrierung[58]) p,p-Dinitrodiphenylmethan, Fp. 179°, das mit einem aus Diphenylmethan bereiteten Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

Die zweite Fraktion zeigte bei abermaliger Destillation den $Kp._{11}$ 205—212° und schmolz bei 42°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus ätherhaltigem Methanol lag der Schmelzpunkt konstant bei 54,5°. Harte kleine farblose Prismen oder Nadelbüschel, leicht löslich in Äther und Benzol, wenig löslich in Methanol[59]).

5,05 mg Subst.	17,24 mg CO_2	3,16 mg H_2O
$C_{20}H_{18}$ (258·1)	ber. C 92,99	H 7,01
	gef. 93,15	7.00

Darstellung des 1,1,2-Triphenyläthans aus Diphenylmethan. Aus 5 g Natrium und 11,3 g Chlorbenzol in 100 cm³ reinem Benzol bereiteten wir im *Schlenk*-Rohr eine Natriumphenylsuspension (vgl. Note 56). Nach dem Absitzen pipettierte man einen Teil des überstehenden Benzols ab und ließ unter Stickstoff 10,5 g reines Diphenylmethan, mit wenig Benzol verflüssigt, unter Umschütteln zutropfen. Die Umsetzung gab sich durch das Auftreten der Farbe des Diphenylmethylnatriums alsbald zu erkennen. Sie wurde durch Erwärmen und Umschütteln zu Ende geführt. Dann tropfte man unter Umschütteln und gelegentlichem Kühlen vorsichtig 10 g Benzylchlorid zu, erhitzte zuletzt 1 h auf 70°, zersetzte nach Zugabe von Äther mit Methanol und Wasser, wusch die ätherisch-benzolische Schicht mit Wasser und destillierte ihren Rückstand bei 0,05 mm Druck. Die zwischen 120 und 140° übergehende Fraktion (7 g) erstarrte und lieferte nach mehrfachem Umkristallisieren aus ätherhaltigem Methanol die reine Verbindung vom konstanten Schmp. 54,5°, die in allen Eigenschaften mit dem aus Phenylbenzyläther erhaltenen Kohlenwasserstoff identisch war. [A. 99.]

[58]) *Staedel*, Liebigs Ann. Chem. **218**, 339 [1883].
[59]) *Schlenk, Bergmann* u. *Appenrodt*, ebenda **463**, 45 [1928].

Druck: Märkische Druckanstalt W. Hentschel K.-G., Berlin N 65.

2. Arthur Lüttringhaus, Grete v. Sääf und Kurt Hauschild: r Reaktionsweise metallorganischer Verbindungen, II. Mitteil.[1]): Über e Einwirkung von Grignard-Verbindungen auf Allylphenyläther.

us d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physik. Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 21. Juli 1938.)

Gelegentlich des Versuchs, aus dem 1-Brom-4-phenoxy-buten-(2) durch Einwirkung von Magnesium nach Art der Diallylsynthese das 3-Diphenoxy-octadien-(2.6) (II) zu gewinnen, beobachteten wir die Bildung n Butadien und Brommagnesiumphenolat. Ebenso beobachteten r die Abspaltung von Phenol bei der Einwirkung von Butylmagnesium-omid in ätherischer Lösung auf I sowie auch auf 1.4-Diphenoxy-buten[2]).

$$\underset{\text{I.}}{C_6H_5.O.CH_2.CH{:}CH.CH_2.Br} \xrightarrow{Mg} [C_6H_5.O.CH_2.CH{:}CH.CH_2.MgBr] \xrightarrow{+\,I} \underset{\text{II.}}{C_6H_5.O.CH_2.(CH)_2.(CH_2)_2.(CH)_2.CH_2.O.C_6H_5} + MgBr_2$$

$$[C_6H_5.O.CH_2.CH{:}CH.CH_2.MgBr] \rightarrow CH_2{:}CH.CH{:}CH_2 + C_6H_5.O.MgBr$$

Die Darstellung von I aus Phenolkalium und überschüssigem 1.4-Dibrom-buten-(2) im experimentellen Teil beschrieben, ebenso der Konstitutionsbeweis. Mit Kalium-enolat lieferte I die 1.4-Diphenoxy-Verbindung; da indessen die 1.4-Verbindung olge Allylverschiebung auch aus Isomeren, z. B. 1.2-Phenoxy-brom-buten-(3) ent-hen kann, haben wir die Struktur durch Oxydation festgelegt. Mit Permanganat stand in guter Ausbeute aus I das Glykol III, das sich in glatter Weise zu Phenoxy-igsäure und Bromessigsäure weiteroxydieren ließ. Natürlich vermögen wir nicht zu scheiden, ob I die einheitliche *trans-* bzw. *cis*-Verbindung darstellt; immerhin zeigte n der Siedepunkt — die Substanz ließ sich im Hochvakuum destillieren — recht nstant.

$$\underset{\text{III.}}{C_6H_5.O.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_2.Br} \rightarrow C_6H_5.O.CH_2.CO_2H + HO_2C.CH_2.Br.$$

Wenn es auch nicht sonderlich überraschte, daß in diesen speziellen llen beim Angriff einer Bindung am C_1-Atom der Butenkette die durch benachbarte Äthylenlücke ohnehin schon gelockerte Bindung des Phen-yrestes an C_4 [3]) besonders leicht gesprengt wurde — 1.4-Dibrom-buten rd analog durch Zink[4]) oder auch, wie wir selbst feststellten, durch Natrium-id in Acetonlösung sowie entgegen der Annahme von Brauns[2]) durch gnesium in Butadien verwandelt — so warf sich dennoch die Frage nach Stabilität der Ätherbindung im einfachen Phenolallyläther gegenüber ignardschen Verbindungen auf.

Wir fanden auch tatsächlich, daß Allylphenyläther in siedender erischer Lösung durch aliphatische und aromatische Grignard-Ver-dungen gespalten wird im Gegensatz zu Phenoläthern mit gesättigter ylkomponente, die bis zu Temperaturen von 100° und darüber beständig

---

[1]) I. Mitteil.: B. **67**, 1602 [1934]. Der wesentliche Inhalt der vorliegenden Arbeit rde auf der Tagung der nordwestdeutschen Chemiedozenten am 26. 2. 1938 in Göttingen getragen, vergl. Angew. Chem. **51**, 175 [1938].

[2]) v. Braun u. Lemke, B. **55**, 3536 [1922].

[3]) vergl. Criegee, B. **68**, 665 [1935].

[4]) Thiele, A. **308**, 333 [1899].

sind und zur präparativ erfolgreichen Spaltung nach den Erfahrungen von Grignard, Späth, Simonis und anderen Autoren eines längeren Erhitzens mit Grignard-Verbindungen auf Temperaturen von durchweg 160—200° bedürfen. Es hat den Anschein, daß bei diesen Umsetzungen der Diäthyläther aus der sehr stabilen Komplexverbindung mit der Grignard-Verbindung durch den zu spaltenden Äther zunächst verdrängt werden muß; der Komplex des Phenoläthers zerfällt dann in folgender Weise:

Indessen wird dieses Schema, was die Bildung des Kohlenwasserstoffs R.R' betrifft, nicht ideal erfüllt; z. B. fanden Grignard und Ritz[5]), daß bei der Umsetzung von Phenetol mit Methylmagnesiumjodid nicht nur Propan, sondern auch Äthan und Äthylen entwickelt wurden. Die hohen Versuchstemperaturen verursachen offenbar eine Reihe von Sekundärreaktionen.

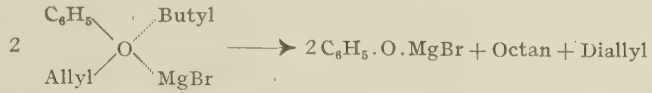
Demgegenüber fanden wir bei der Spaltung des Allylphenyläthers, die wir bei Temperaturen von 50—75° ausführten, das Reaktionsschema recht glatt verwirklicht: der Allylrest vereinigt sich mit dem Kohlenwasserstoffanteil der Grignard-Verbindung zu Äthylenderivaten mit endständiger Doppelbindung, also zu den gleichen Kohlenwasserstoffen, die auch durch Umsetzung der Grignard-Verbindungen mit Allylhalogeniden zugänglich sind; der Phenoxyrest vertritt die Rolle des Halogens. Schematisch verläuft also die Reaktion gemäß der Gleichung:

$$R.MgX + C_6H_5.O.CH_2.CH{:}CH_2 \rightarrow C_6H_5.O.MgX + R.CH_2.CH{:}CH_2.$$

Dieser Verlauf bestätigte sich bei der Umsetzung des Allylphenyläthers mit Butyl-, Dodecyl- und Phenylmagnesiumbromid, bei dem wir in guten Ausbeuten *n*-Hepten-(1), *n*-Pentadecen-(1) bzw. Allylbenzol erhielten. Der Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe versicherten wir uns durch Darstellung charakteristischer Derivate und oxydative Sprengung an der Doppelbindung zu den entsprechenden Carbonsäuren. Das Hepten lieferte unter Verbrauch von 1 Mol. Brom das 1.2-Dibrom-heptan[6]) vom Sdp.$_{14}$ 99°; Oxydation mit Permanganat führte zu *n*-Capronsäure, die durch ihr Amid identifiziert wurde. Das Pentadecen führten wir ebenfalls in das Dibromid und dieses weiterhin durch Umsetzung mit Silberacetat in das 1.2-Diacetoxy-*n*-pentadecan, Schmp. 53°, über; das gleiche Diacetat entstand aus einem aus Allylbromid und Laurylmagnesiumbromid gewonnenen Δ^1-Pentadecen. Die Ozonoxydation ergab Myristinsäure. Der aus der Umsetzung von Allylphenyläther mit Phenylmagnesiumbromid erhaltene Kohlenwasserstoff lieferte, mit 2 Mol Brom in der Wärme behandelt, das für Allylbenzol charakteristische 1.2.3-Tribrom-1-phenyl-propan. Die Ozon-Oxydation führte zu Phenylessigsäure; Benzoesäure konnte nicht nachgewiesen werden. Also findet auch in diesem Falle, bei dem es am ehesten zu erwarten gewesen wäre, unter den Bedingungen der Reaktion keine Umlagerung in der Allylgruppe statt.

[5]) Bull. Soc. chim. France [5] **3**, 1181 [1936].
[6]) Hershberg, Helv. chim. Acta **17**, 351 [1934].

Bei der Umsetzung des Allylphenyläthers mit Butylmagnesiumbromid fanden wir Spuren von Diallyl, das seine Entstehung möglicherweise einer Reaktion zwischen 2 Molekülen des Ätherats nach dem Schema



verdankt. Der Nachweis des Octans ist natürlich für den Mechanismus nicht beweiskräftig, da es bei der Herstellung der Grignard-Verbindung ohnehin als Nebenprodukt auftritt. Die hier in nur ganz untergeordnetem Umfange auftretende Reaktion findet eine Analogie in der von Gomberg[7]) gefundenen Bildung von Triphenylmethyl neben Tetraphenylmethan bei der Umsetzung von Phenyltrityläther mit Phenylmagnesiumbromid.

Die Aufklärung des feineren Reaktionsmechanismus bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten. Aus unseren bisherigen Beobachtungen ergibt sich aber schon, daß die Reaktion starker Beeinflussung durch äußere Faktoren unterworfen ist, z. B. scheint Licht, zumal bei jodidhaltigen Ansätzen, einen hemmenden Einfluß auf die Spaltung auszuüben; in diffusem oder künstlichem Licht erhielten wir gleichmäßige und gute Ausbeuten, indessen überschritten sie auch bei längerem Kochen mit Grignard-Lösungen in 40—50-proz. Überschuß nicht den Wert von 85%. Es ist möglich, daß von den beiden in Grignard-Lösungen existierenden Formen[8]), Dialkylmagnesium und Alkylmagnesiumhalogenid, nur eine zur Spaltung von Allylphenyläther unterhalb 80° befähigt ist.

Bei der Spaltung von gesättigten Phenylalkyläthern ist die Halogenkomponente der Grignard-Verbindung von großem Einfluß. Grignard[5]) fand bei der Spaltung von Phenetol mit Methylmagnesiumbromid bzw. -jodid bei hohen Temperaturen unter gleichen Bedingungen Ausbeuten von 16% bzw. 80%, also eine große Überlegenheit der Jodverbindung; er konnte auch zeigen, daß Magnesiumjodid allein zur Spaltung von Phenylalkyläthern befähigt ist. Bei der Spaltung des Allyläthers unter den von uns gewählten Bedingungen trat dieser Effekt nicht auf. Butyl- oder Phenylmagnesiumjodid verursachte sogar einen Abfall der Ausbeute an Phenol gegenüber den Ansätzen mit den Bromiden (vergl. die Tafel, Nr. 6 und 8). Um auch einen etwaigen katalytischen Einfluß der geringen Menge Magnesiumjodid auszuschalten, die bei der üblichen Aktivierung des Metalls mit Jod entsteht, haben wir einesteils die Aktivierung ohne Jod rein mechanisch

Grignard-Verbindung	Temp. ° C	Zeit Stdn.	Aktivierung	Ausbeute an Phenol (%)
1. Butyl-Mg-Br	68	6	J	86.5
2. ,, ...	72	6	J	51
3. ,, ...	65	5	0.2 g J	68
4. ,, ...	61	4	ohne J	81
5. Butyl-Mg-Cl	69	5	ohne J	74
6. Butyl-Mg-J	70—72	5	J	53
7. Phenyl-Mg-Br	70	7	J	71
8. Phenyl-Mg-J	70	6	J	60

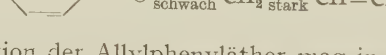
Spaltung von 0.07 Mol Allylphenyläther mit 0.1 Mol der Grignard-Verbindung im diffusen Licht. — Bei Nr. 2 war der Phenolallyläther von vornherein zugesetzt.

[7]) Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 2013 [1917].
[8]) Schlenk, B. **62**, 920 [1929]; Schlenk jun., B. **64**, 734 [1931].

vorgenommen (Nr. 4), andererseits eine absichtlich hohe Menge Jod zugesetzt (Nr. 3). Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Anwesenheit des Jodids eher nachteilig wirkt.

Aus Allylguajacyläther spaltet Butylmagnesiumbromid ebenso glatt wie aus Allylphenyläther den Allylrest unter Bildung von Δ^1-Hepten und Guajacol ab. Die Spaltung führt nicht bis zum Brenzcatechin, sie beschränkt sich unter den gewählten Bedingungen selektiv auf den β,γ-ungesättigten Rest, selbst wenn, wie in diesem Falle, die $O.CH_3$-Bindung in der 4-Stellung zum Reaktionsort steht.

Auch der Benzylrest wird unter diesen Bedingungen nicht abgespalten Phenylbenzyläther wurde durch Butylmagnesiumbromid bei 80° nicht verändert. Das Ergebnis unserer Versuche erbringt ein neues Beispiel für die starke Lockerung der von Allylresten ausgehenden Bindung und eine Bestätigung der beim Vergleich von Allyl- und Benzyl-Verbindungen gewonnenen Erfahrungen: Die Äthylenlücke lockert die Bindungen am benachbarten Atom stärker auf als die benzolische „Doppelbindung". Dies geht schon aus dem Verhalten der Halogenide gegen Magnesium oder auch der Phenoläther bei der thermischen Umlagerung hervor. Claisen[9]) fand bekanntlich, daß Phenylbenzyläther unter Bedingungen, die Allylphenyläther in Allylphenole verwandeln, wenigstens in Abwesenheit von Katalysatoren unverändert bleibt. Die besondere Empfindlichkeit der Sauerstoff-Allyl-Bindung im Phenoläther entspricht den von O. Schmidt[10]) als „Doppelbindungsregel" zusammengefaßten und theoretisch begründeten Erfahrungen. Bei der schematischen Anwendung dieser Regel ergibt sich eine Lockerung von 2 Seiten:



Die neue Reaktion der Allylphenyläther mag in bestimmten Reaktionsfolgen zum vorübergehenden Schutz phenolischer Hydroxyle durch eine leicht wieder abspaltbare Gruppe geeignet sein. Außerdem bietet sie, wie gezeigt wurde, eine neue Darstellungsmethode für einseitig substituierte Äthylene. Ihr sind indessen nicht nur Allylaryläther allein, sondern offenbar β,γ-ungesättigte Alkylphenoläther allgemein zugänglich. Das geht bereits aus dem schon angeführten Beispiel der Spaltung von δ-Phenoxycrotylbromid (I) und Diphenoxybuten hervor; weiter fanden wir, daß auch Phenylcinnamyläther gespalten wird. Hier bietet sich vielleicht eine Möglichkeit zur Synthese gewisser substituierter Äthylenderivate, die durch Umsetzung der entsprechenden ungesättigten Halogenide mit Grignard-Verbindungen nicht zugänglich sind.

Beschreibung der Versuche.

1.4-Dibrom-buten-(2)[11]): In eine bei —15° hergestellte Lösung von 127 g techn. Butadien in 450 ccm Chloroform läßt man unter Turbinieren bei —15° bis —18° im Laufe von etwa 2 Stdn. die Mischung von 112 ccm Brom und 120 ccm Chloroform einfließen, destilliert dann aus der nahezu farblosen Lösung das Chloroform in einem hochangesetzten

[9]) vergl. auch Behaghel u. Freiensehner, B. **67**, 1368 [1934].
[10]) z. B. B. **69**, 1855 [1936].
[11]) Thiele, A. **308**, 333 [1899]; v. Braun u. Lemke, B. **55**, 3536 [1922]; Prévost, Compt. rend. Acad. Sciences **186**, 1209 [1928].

Kolben ab und fraktioniert den Rückstand auf dem stark siedenden Wasserbade im Vak.; die von 80° an bei 12 mm übergehende Fraktion wird fest und besteht praktisch aus reinem 1.4-Dibromid, das durch Umkrystallisieren aus wenig leichtem Petroläther in großen Brocken vom Schmp. 53° erhalten wird. Der Rückstand der Mutterlauge wird zusammen mit dem beträchtlichen Vorlauf, der isomere Dibromide enthält, 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Umlagerung erhält man so noch eine größere Menge des festen Dibromids. Die Gesamtausbeute an umkrystallisiertem Material beträgt 296 g. Die Mutterlauge scheidet bei längerem Stehen unter Verschluß weitere Mengen ab. Der Rückstand der ersten Destillation enthält Tetrabromid. Das Chloroform, das noch dibromidhaltig ist, kann nach Entsäuern und Trocknen für neue Ansätze benutzt werden.

Umsetzung mit Natriumjodid: Zu einer 30° warmen Lösung von 19 g NaJ in 100 ccm Aceton wurde eine konzentrierte Lösung von 10.7 g ($^1/_{20}$ Mol) des festen Dibromids zugetropft; bereits der erste Tropfen verursachte Braunfärbung. Durch allmähliches Erwärmen und Kochen an einem wirksamen Rückflußkühler wurde, zuletzt im Wasserstoffstrom, das Butadien in das auf —60° gekühlte Kondensationsgefäß übergetrieben. Die zurückbleibende Lösung enthielt, wie durch Titration ermittelt wurde, 12.03 g freies Jod, entspr. 94.6% d. Th. Von dem aufgefangenen Butadien wurde $^1/_4$ durch Behandeln mit 2 Mol. Brom im Licht in das hochschmelzende Tetrabromid, Schmp. 117°, verwandelt, $^3/_4$ ergaben nach der obigen Vorschrift 2.85 g reines umkrystallisiertes Dibromid vom Schmp. 53°[12]).

Umsetzung mit Magnesium: 21.4 g ($^1/_{10}$ Mol) Dibromid wurden in Äther gelöst und zu 3 g aktiviertem Magnesium getropft. Durch Kochen wurde die Reaktion zu Ende geführt und das restliche Butadien mit Stickstoff in das Kondensationsgefäß übergetrieben. Der zurückbleibende Äther war nach Waschen mit Wasser praktisch rückstandsfrei. Das aufgefangene Butadien wurde mit 25 ccm Petroläther verdünnt und bei —50° tropfenweise mit der Mischung von 16 g Brom und 20 ccm Chloroform unter Schütteln versetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels gingen bei 60—85° (14 mm) 17.2 g, entspr. 80.5% d. Th. des „Gleichgewichtsgemischs", der Butadiendibromide über, die sofort erstarrten und, aus wenig Petroläther umkrystallisiert, 12.5 g 1.4-Dibromid vom Schmp. 53° lieferten. Aus dem Destillationsrückstand (2 g) fielen 0.3 g des Tetrabromids vom Schmp. 115° an, die Mutterlauge bestand fast ausschließlich aus dem niedrig schmelzenden Tetrabromid.

Wir halten nach unseren Erfahrungen die Verwendung des leicht zu reinigenden und in guter Ausbeute faßbaren Dibromids zur Reindarstellung von Butadien mittels Zinks oder Magnesiums bei Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels für durchaus geeignet und ökonomischer als den Weg über das Tetrabromid.

1-Brom-4-phenoxy-buten-(2) (I).

Zu einer siedenden Lösung von 214 g (1 Mol) 1.4-Dibrom-buten-(2) vom Schmp. 53° in 250 ccm Äther wurde unter Turbinieren eine Lösung von 0.3 Mol Kaliumphenolat in 160 ccm Methanol getropft, noch eine weitere Stunde gekocht, mit Natronlauge und Wasser gewaschen und die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert, der Rückstand über Nacht in der Kälte stehengelassen und von der Hauptmenge des ausgefallenen überschüssigen Dibromids unter Nachwaschen mit wenig eiskaltem Leichtbenzin abgepreßt. Das Filtrat wurde im Vak. vom restlichen Lösungsmittel befreit und im Hochvakuum unter Eiskühlung der Vorlagen fraktioniert. Bei einer 100° nicht übersteigenden Badtemperatur ging der Rest des Dibromids, darauf bei 101—110° (0.08 mm) Siedetemperatur

[12]) Farmer, Lawrence u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London **1928**, 729, fanden bereits diese Jodabscheidung, und zwar in Eisessiglösung; jedoch war der Verlauf durch Sekundärreaktionen in diesem Lösungsmittel kompliziert. Die Bildung von Butadien wird hier nicht erwähnt.

die Bromphenoxyverbindung über, die nach der Analyse (54.04% C, 4.83%H, 33.97% Br) eine geringe Menge 1.4-Diphenoxy-Verbindung enthielt; diese konnte auch aus dem Destillationsrückstand durch Umkrystallisieren aus Heptan isoliert werden. Nochmalige Fraktionierung ergab die reine Verbindung vom Sdp.$_{0.07}$ 104—105°, d_{20}^{20} 1.335. Ausb. 62% d. Th.

4.306 mg Sbst.: 8.325 mg CO_2, 1.95 mg H_2O. — 5.195 mg Sbst.: 4.33 mg AgBr.
$C_{10}H_{11}OBr$. Ber. C 52.9, H 4.89, Br 35.3. Gef. C 52.73, H 5.07, Br 35.44.

2.5 g I, mit Kaliumphenolat in methylalkohol. Lösung gekocht, ergaben nach Umkrystallisieren aus Methanol und Petroläther 1.6 g reines 1.4-Diphenoxy-buten-(2) Schmp. 90°, identisch mit dem aus 1.4-Dibrom-buten-(2) und Kaliumphenolat darstellbaren Produkt.

1-Brom-2.3-dioxy-4-phenoxy-butan (III).

Zur Lösung von 4.5 g I in 100 ccm reinem Aceton wurden unter Turbinieren bei —5° 55 ccm 5 proz. $KMnO_4$-Lösung, die 6% Magnesiumsulfat enthielt, getropft. Die alsbald entfärbte Lösung wurde vom Braunstein abfiltriert und das Aceton unter vermindertem Druck verdampft; die Lösung des Braunsteins in Bisulfit wurde zusammen mit dem eingeengten Filtrat ausgeäthert. Der Rückstand des mit Wasser und Soda gewaschenen und über Natriumsulfat getrockneten Auszuges lieferte nach Zugabe von wenig Benzol 2.85 g (56%) des Glykols in schneeweißen, verfilzten Nadeln, die aus Essigester-Petroläther umkrystallisiert, bei 111.5° schmolzen und in Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigester leicht, in Äther mäßig, in Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser wenig, in Petroläther nicht löslich waren.

18.305 mg Sbst.: 30.95 mg CO_2, 8.27 mg H_2O. — 2.84 mg Sbst.: 2.050 mg AgBr.
$C_{10}H_{13}O_3Br$. Ber. C 46.0, H 5.02, Br 30.65. Gef. C 46.11, H 5.05, Br 30.71.

Weiteroxydation: Zur Lösung von 1.5 g Glykol III in 10 ccm Aceton wurden 2 g $KMnO_4$ in 30 ccm Wasser bei 15° gegeben, eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gehalten und 2 Stdn. auf der Maschine geschüttelt; die entfärbte Lösung wurde vom Braunstein abfiltriert, dieser mit etwas bicarbonathaltigem Wasser nachgewaschen und mit Äther die neutralen Anteile (0.22 g nahezu reines Ausgangsmaterial, aus Chloroform Schmp. 109—110°) entfernt. Nach Ansäuern wurde 8-mal mit je 30 ccm alkoholfreiem Äther ausgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet, der Äther an der Kolonne abdestilliert und der teilweise erstarrte Rückstand aus einer kleinen Retorte bei 15 mm fraktioniert. Zunächst gingen bei 120—135° Badtemperatur 0.42 g (62%) Bromessigsäure über.

Da diese unscharf bei 39—46° schmolz, wurde sie durch 2 stdg. Erhitzen mit 400 mg Phenol und 2.4 ccm 2.9-*n*. Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbade in Phenoxyessigsäure verwandelt, die nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure durch Ausäthern und Vakuumsublimation in langen Nadeln (0.34 g) vom Schmp. 97—98° (Mischprobe) isoliert wurde. Die wäßr. Schicht enthielt 221 mg Bromion (durch Fällung mit Silbernitrat an einer Probe bestimmt), entspr. 384 mg Bromessigsäure.

Nach der Bromessigsäure destillierten 0.54 g (72%) Phenoxyessigsäure in schönen Krystallen über, die nach Umkrystallisieren aus Wasser und Benzol-Petroläther bei 98—99° (Mischprobe) schmolzen.

Die Umsetzung von I mit Magnesium wurde in der gleichen Weise wie beim Dibromid ausgeführt; das Butadien wurde als Tetrabromid identifiziert, aus dem Rückstand ließ sich nach Entfernen der Magnesiumsalze

Phenol in guter Ausbeute gewinnen. Ebenso konnte bei der Umsetzung von 13.2 g I mit Butylmagnesiumbromid ($^1/_{10}$ Mol) in Äther das Auftreten von Butadien festgestellt werden. Nach Zersetzung lieferte der saure Anteil bei der Destillation 2.4 g Phenol. Über die Bestandteile des neutralen Anteils hoffen wir später berichten zu können, wie auch über die Umsetzungsprodukte des 1.4-Diphenoxy-butens, das durch Grignardsche Verbindungen ebenfalls gespalten wird. So ergab 8-stdg. Erhitzen mit Butylmagnesiumbromid (30% Überschuß) in Äther auf 74° 60%, mit Phenylmagnesiumbromid 43% der für Abspaltung von 2 Phenoxygruppen berechneten Menge Phenol.

Umsetzungen des Allylphenyläthers.

a) *n*-Hepten-(1): Zu der aus 4.6 g Magnesium und 30 g *n*-Butylbromid in 90 ccm Äther bereiteten und bis zum Erreichen des Sdp. 58° eingeengten Grignard-Lösung wurden 18.8 g (0.14 Mol) Allylphenyläther gegeben, 5 Stdn. weitergekocht, wobei die Masse durchkrystallisierte, mit Ammoniumchloridlösung zersetzt und mit Wasser und erschöpfend mit Natronlauge gewaschen. Aus den wäßr.-alkalischen Anteilen wurden nach Ansäuern durch Ausäthern, Trocknen über $CaCl_2$ und Destillation 11.1 g (84.5%) reines Phenol, Sdp. 181°, Schmp. 37—39°, charakterisiert durch das Tribromid, isoliert. Der neutrale Teil wurde in einem hochangesetzten Kölbchen vorsichtig fraktioniert. Die Fraktion vom Sdp.$_{750}$ 90—102° (3.5 g) lieferte, mit Brom in CCl_4-Lösung bei —5° behandelt, 7.9 g 1.2-Dibrom-*n*-Heptan vom Sdp.$_{11}$ 98—100°. Die Nachbarfraktionen (75—90° bzw. 103—115°) lieferten auf gleiche Weise weitere 5.4 g des Dibromids. Die Gesamtausbeute an Hepten betrug also, aus der Menge des reinen Dibromids berechnet, 37%, bezogen auf Allylphenyläther, bzw. 44%, bezogen auf dessen durch die Grignard-Verbindung gespaltenen Anteil. Mit Zn-Staub lieferte das Dibromid reines Hepten.

Die von 50—75° übergehende Fraktion lieferte, mit Sublimatlösung geschüttelt, die für Diallyl charakteristische krystallinische Abscheidung[13]; die beiden Nachbarfraktionen gaben die gleiche Reaktion, jedoch schwächer. Reines, über das Dibromid gereinigtes Δ^1-Hepten zeigt diese Reaktion nicht.

Oxydation: 2 g des Heptens wurden mit der Lösung von 11 g Kaliumpermanganat und 4 g Natriumcarbonat in 160 ccm Wasser auf der Maschine bis zur Entfärbung geschüttelt. Die vom Braunstein filtrierte Lösung wurde stark eingeengt, durch Schütteln mit Äther-Petroläther von Neutralteilen befreit, angesäuert und ausgeäthert. Der Rückstand des Ätherauszuges lieferte bei der Vak.-Destillation 0.7 g rohe Capronsäure. Diese wurde mit 1 g Thionylchlorid in das Chlorid und dieses durch Einleiten von Ammoniak in eine Benzol-Lösung in das Amid übergeführt, das nach dem Umkrystallisieren aus Heptan bei 98° schmolz und mit Capronsäureamid keine Depression zeigte.

Über die bei Änderung der Versuchsbedingungen erhaltenen Spaltungsergebnisse unterrichtet die Tafel im theoret. Teil.

b) Allylbenzol: 19 g Allylphenyläther wurden 7 Stdn. mit der aus 32 g Brombenzol und 4.3 g Magnesium bereiteten Grignard-Lösung unter Rückfluß gekocht, das Reaktionsprodukt mit verd. Essigsäure zersetzt und aus dem sauren Anteil durch Destillation 9.4 g (71% d. Th.) Phenol

[13]) Hurd, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1686 [1937].

isoliert. Der Neutralteil lieferte 11.0 g einer Fraktion vom Sdp.$_{16}$ 52—55°, die sich als Allylbenzol erwies. Ein mit Phenylmagnesiumjodid analog ausgeführter Versuch ergab 60% Ausbeute an Phenol. Vergl. die Tafel.

2 g des Kohlenwasserstoffs vom Sdp.$_{16}$ 52—55° lieferten, nach der Vorschrift von Gilman und Straley[14]) mit Brom behandelt, 2.4 g 1.2.3-Tribrom-1-phenyl-propan, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 126° schmolz.

Oxydation: Die Lösung von 2.3 g Allylbenzol in 8 ccm CCl_4 wurde bei —10° ozonisiert. Nach Vertreiben des Lösungsmittels im Vak. wurde mit 1 ccm Eisessig, 5 ccm Wasser und 1.5 ccm Perhydrol zersetzt, sodaalkalisch gemacht, mit Petroläther der neutrale Teil abgetrennt und nach Ansäuern durch Ausäthern und Vakuumdestillation der saure Anteil isoliert. Das Destillat schmolz, aus Wasser und Petroläther umkrystallisiert, bei 75—77° und gab mit Phenylessigsäure keine Depression. Weder bei der Destillation noch in der Mutterlauge wurde Benzoesäure gefunden.

c) *n*-Pentadecen-(1): Aus 3 g Magnesium und 32 g reinem Dodecylbromid ($^1/_8$ Mol) in 50 ccm Äther bereiteten wir die Grignard-Verbindung fügten 13.4 g ($^1/_{10}$ Mol) Allylphenyläther zu, dampften bis zum Sdp. 75° Äther ab, kochten 6 Stdn. unter Rückfluß, zersetzten nach Zugabe von Äther mit Ammoniumchloridlösung und trennten das Phenol (6.7 g entspr. 71% d. Th.) durch Alkali ab. Die Fraktionierung des Neutralteils bei 11 mm Druck in einer kleinen Kolonne ergab folgende Fraktionen:

I) 75—92°: 10.5 g (Dodecan + Allylphenyläther), II) 129.5—132°: 9.0 g (*n*-Pentadecen), III) 180—230°: 3.2 g (Tetracosan, kyrstallin).

Die Ausbeute an Pentadecen betrug also 43% des angewandten Phenoläthers bzw. 60%, bezogen auf dessen gespaltenen Anteil.

4.355 mg Sbst.: 13.63 mg CO_2, 5.545 mg H_2O.

$C_{15}H_{30}$. Ber. C 85.63, H 14.37. Gef. C 85.45, H 14.24.

Die Ozonspaltung in CCl_4 unter Nachoxydation mit Perhydrol in Essigsäure lieferte nach Entfernen neutraler Anteile und Umkrystallisieren Myristinsäure, Schmp. 51—52° (Mischprobe).

Dibromid: Aus 5 g des Kohlenwasserstoffs in 8 ccm Äther und 1.5 ccm Brom in 5 ccm CCl_4. Sdp.$_{0.05}$ 128—130°.

1.2-Diacetoxy-*n*-pentadecan[15]): Aus dem Dibromid durch Erhitzen mit Silberacetat in wenig Eisessig Blättchen (aus Methanol). Schmp. 52—53°. Ein aus Dodecylmagnesiumbromid und Allylbromid hergestelltes *n*-Pentadecen lieferte das gleiche Dibromid und das gleiche Diacetat.

Umsetzung weiterer Phenoläther.

Allylguajacyläther: 16.4 g ($^1/_{10}$ Mol) dieses Äthers (dargestellt aus Guajacolkalium + Allylbromid in methylalkohol.-ätherischer Lösung, Ausb. 82%) wurden mit der aus $^1/_8$ Mol 1-Brom-butan und Magnesium bereiteten und bis zum Erreichen des Sdp. 60° konzentrierten Lösung 8 Stdn. erhitzt. Nach Zersetzung isolierten wir aus den alkal. Auszügen auf übliche Weise 9.7 g (entspr. 78% Ausb.) an Guajacol, Sdp.$_{10}$ 85—86°, das bei Zimmertemperatur krystallisierte und mit reinem Guajacol keine Depression gab.

[14]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 823 [1936]

[15]) Landa u. Landová, C. **1930** I, 1763.

14-stdg. Kochen von 0.07 Mol des Äthers mit 0.2 Mol der Grignard-Verbindung ergab 87% Ausb. an Guajacol. Brenzcatechin konnte weder im Destillationsrückstand noch im wäßr. Auszug des überdestillierten Guajacols noch in dem ätherischen Nachextrakt der gesamten bei der Aufarbeitung angefallenen wäßr. Schichten nachgewiesen werden. Die gewaschene, mit Äther verdünnte Neutralschicht wurde mit 8 g Brom über Nacht im Dunkeln stehen gelassen. Nach Entfernung des überschüssigen Broms ergab die Fraktionierung 6.5 g 1.2-Dibrom-hepten entspr. einer Ausbeute von 36% d. Th. an Hepten.

Phenylcinnamyläther[16]): 0.06 Mol des Äthers lieferte, mit 0.1 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther 10 Stdn. auf 65—70° erhitzt, 51% Ausb. an Phenol.

Phenylbenzyläther: 15.3 g = $^1/_{12}$ Mol wurden mit $^1/_{10}$ Mol Butylmagnesiumbromid 16 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach Zugabe von Äther und vorsichtiger Zersetzung wurde mit Alkali gewaschen. Aus den alkal. Auszügen wurden nach Ansäuern durch Äther 0.4 g eines Öls ausgezogen, das sich bei der Destillation größtenteils zersetzte. Aus dem Neutralteil wurden durch Vakuumdestillation 14.1 g = 92% des Ausgangsmaterials vom $Sdp._{12}$ 151° bis 152° zurückgewonnen.

Die Analysen verdanken wir Hrn. Dipl.-Ing. F. Schwaiger, Berlin-Dahlem.

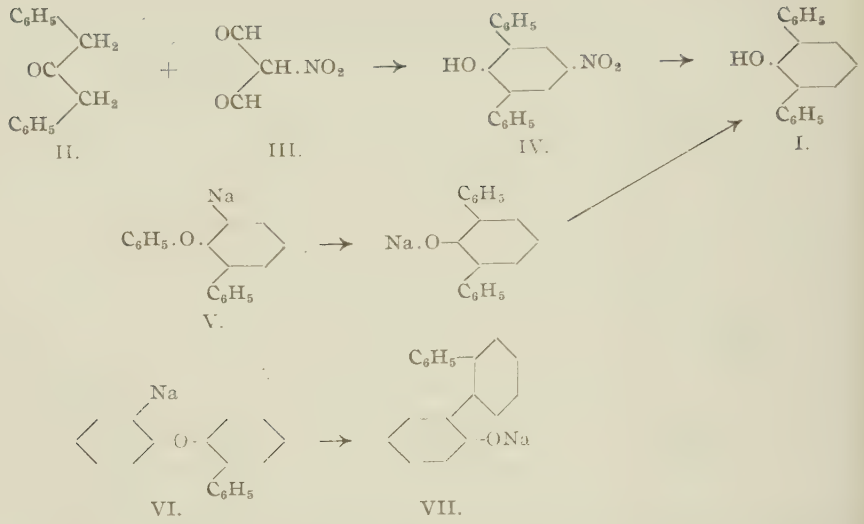
[16]) Hurd, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 107 [1937].

Umlagerung bei der Zinkstaubdestillation.

Bei Untersuchungen über die Umsetzung von Phenylnatrium mit aromatischen Äthern[1]) hatten wir u. a. ein Phenol $C_{18}H_{14}O$ (I) vom Schmp. 101° isoliert; es entstand sowohl aus *o*-Phenoxybiphenyl wie auch in geringer Menge aus dem einfachen Diphenyläther. Wir wiesen nach, daß der letztere Weg auch über das *o*-Phenoxybiphenyl verläuft. Für I ergab sich eindeutig die Konstitution als 2.6-Diphenyl-phenol, denn die gleiche Verbindung entstand, als wir in der durch Kondensation von Dibenzylketon (II) mit der Natriumverbindung des Nitromalonaldehyds (III) nach Hill[2]) leicht zugänglichen 4-Nitro-Verbindung (IV) die Nitrogruppe über Amino- und Diazoverbindung durch Wasserstoff ersetzten. Wie die auf beiden Wegen erhaltenen Phenole waren auch ihre Methyläther nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch.

In der gleichen Arbeit zeigten wir, daß I durch eine intramolekulare Umlagerung aus der Natriumverbindung V des 2-Phenoxy-biphenyls entsteht, ähnlich wie sich das niedere Homologe, 2-Oxy-biphenyl, aus *o*-Natrium-biphenyläther bildet. Nun hatten wir durch Isolierung gewisser Umsetzungsprodukte nachgewiesen, daß beim Natriumaustausch zwischen 2-Phenoxy-biphenyl und Phenylnatrium auch die V isomere Natriumverbindung VI entsteht, bei der das *o*-C-Atom des Phenylrestes Ladungsträger des Anions

[1]) Ann. (im Druck). [2]) Amer. chem. Journ. **24**, 5 [1900].



ist. Diese Verbindung hätte bei einer analogen intramolekularen Umlagerung das 2-(2'-Biphenyl)-phenol (VII) liefern müssen. Wir faßten aber nur ein einziges Phenol der geforderten Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O$. Bevor für dieses auf dem geschilderten synthetischen Wege die Konstitution I endgültig bewiesen war, hatten wir versucht, zwischen den beiden Möglichkeiten I und VII durch Überführung in den Grundkohlenwasserstoff mittels Zinkstaubdestillation zu entscheiden; dabei sollte I in *m*-Diphenylbenzol (Schmp. 87°), VII in die *o*-Verbindung (Schmp. 57°) übergehen. Wir erhielten aber keinen der beiden Kohlenwasserstoffe, sondern neben etwas Ausgangsmaterial und öligem Stoff lediglich eine gut krystallisierende Verbindung vom Schmp. 207° (unkorr.).

Die Destillation wurde in Mikrobombenröhren ausgeführt. Die Substanz, in Portionen von 0.2 g mit einem großen Überschuß Zinkstaub vermischt, befand sich am verschlossenen Ende des Rohres. Daneben schichtete man noch eine 8 cm lange Schicht Zinkstaub. Nach mehrmaligem Evakuieren, Wiederfüllen mit Wasserstoff und Verschließen des Rohres durch ein Bunsenventil wurde langsam vom Ende des Zinkstaubs in Richtung auf die Substanz erhitzt, wobei an der heißesten Stelle am Ende des Zinkstaubs die Temperatur etwas über 400° lag, so daß dort das Zink gerade zu sintern begann. Die aus 8 Versuchen gesammelten Destillate wurden in Äther aufgenommen und nach Zusatz von Petroläther mit Claisenscher Kalilauge gewaschen. Der Rückstand der Neutralschicht schied aus alkoholisch-ätherischer Lösung beim Stehenlassen Krystallblättchen (0.14 g) ab, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig und aus chloroformhaltigem Alkohol den Schmp. 207° zeigten. Aus den Mutterlaugen schied sich außer geringen Mengen der gleichen Substanz nur öliges Material ab.

2.348 mg Sbst.: 8.065 mg CO_2, 1.28 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}$. Ber. C 93.87, H 6.13. Gef. C 93.68, H 6.10.

Dieses unsere Fragestellung nicht beantwortende Ergebnis hatte uns veranlaßt, die Konstitution von I auf dem bereits geschilderten Wege zu klären. Nach Abschluß dieser Arbeiten haben wir den bei der Zinkstaubdestillation erhaltenen Kohlenwasserstoff näher untersucht. Seine Zusammensetzung entsprach der eines Diphenylbenzols; er hatte gleiches Aussehen, gleiche Löslichkeitseigenschaften und die gleiche prächtig hellblaue Fluores-

enz unter der Analysenquarzlampe (Schott-Filter UG 1 und 2) wie *p*-Diphenylbenzol vom Schmp. 207° (unkorr.) und gab mit diesem keine Schmelzpunktsdepression.

Zur weiteren Identifizierung stellten wir von beiden Präparaten die sehr schwerlösliche p,p'-Dinitroverbindung[3]) her. Als günstigste Bedingungen für die Darstellung kleinerer Mengen fanden wir folgende: Der Kohlenwasserstoff (0.12 g) wird mit 1 ccm Eisessig und 1 ccm Salpetersäure (d 1.45) über der Sparflamme eben zum Sieden erhitzt. Nachdem einen Augenblick Lösung erfolgt, beginnt sogleich die Abscheidung von Krystallen; man fügt sofort noch 1 ccm Eisessig zu, filtriert vor völligem Erkalten ab und krystallisiert 2-mal aus Chlorbenzol um. Blaßgelbe Nadeln, die in beiden Fällen bei 273° (unkorr.) schmelzen und, miteinander gemischt, den gleichen Schmelzpunkt behalten.

5.29 mg Sbst.: 0.410 ccm N_2 (21°, 752 mm).

$C_{18}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 8.75. Gef. N 8.89.

Kürzlich beschrieb Clar[4]) das elegante Verfahren der „Zinkstaubschmelze", bei dem die Reduktion in einer Chlorzink-Chlornatriumschmelze bei relativ niederen Temperaturen durchgeführt wird. In der Hoffnung, unter diesen Bedingungen vielleicht den richtigen" Grundkohlenwasserstoff, *m*-Diphenylbenzol, zu erhalten, versuchten wir, die Reduktion mit Chlorzink wechselnden, geringen Feuchtigkeitsgehalts bei wechselnden Temperaturen (280 –340°) und mit verschiedenen Sorten Zinkstaub durchzuführen, erhielten aber neben geringen Mengen undefinierbaren Harzes fast das gesamte Ausgangsmaterial zurück. Der Grund scheint in der zu geringen Löslichkeit der Verbindung in der Schmelze zu liegen. Trotz Rührens schwimmt das Material auf ihr und sublimiert weg.

Es besteht also kein Zweifel, daß das 2.6-Diphenylphenol bei der Zinkstaubdestillation einer Umlagerung unterliegt und *p*-Terphenyl liefert. Übrigens ist das einzig mögliche Phenol mit zwei *p*-ständigen Phenylgruppen, das 2.5-Diphenyl-phenol, bekannt; es schmilzt bei 194° und liefert bei der Zinkstaubdestillation in normaler Reaktion ebenfalls *p*-Terphenyl[5]).

Umlagerungen bei der Zinkstaubdestillation wurden beobachtet an einer Reihe stickstoffhaltiger Verbindungen, bei hydroaromatischen sowie gewissen methoxylhaltigen. Z. B. liefert *o*, *o'*-Dimethoxybenzoin *p*, *p'*-Dimethyltolan[6]); die Methylgruppen wandern also vom Sauerstoff an die *p*-C-Atome, und zwar wurde nachgewiesen[7]), daß dieser Vorgang die letzte Stufe der Reaktionsfolge darstellt. Bekanntlich können auch Alkylseitenketten ganz abgespalten werden. Daß aber eine so einfache und als durchaus stabil anzusehende Verbindung wie 2.6-Diphenyl-phenol sich unter den Bedingungen der Zinkstaubdestillation umlagert, erscheint überraschend. Bei Substanzen dieses Bautyps sind also Konstitutionsbeweise auf Grund der Baeyerschen Zinkstaubdestillation mit Vorsicht zu bewerten. Erschwerend kommt noch hinzu, daß selbst geringe Mengen der *p*-Verbindung infolge ihrer Schwerlöslichkeit und Krystallisationsfreudigkeit vor den etwa vorhandenen Isomeren sich leicht „vordrängen" können. Die Bildung von *p*-Terphenyl bei der Zinkstaubdestillation war bekanntlich die Grundlage zur Konstitutionsaufklärung der Teilfarbstoffe Polyporsäure, Atromentin und Muscarufin durch F. Kögl und seine Mitarbeiter. Das Ergebnis dieser Arbeiten wird indessen durch unsere Beobachtungen wenig berührt, da die Konstitution dieser Farbstoffe als *p*-Diphenylbenzolderivate z. Tl. auch durch Synthese bewiesen wurde.

---

[3]) Schmidt u. Schulz, A. **203**, 125 [1880]; France, Heilbron u. Hey, Journ. chem. Soc. London **1938**, 1364.

[4]) B. **72**, 1645 [1939].

[5]) Fichter u. Grether, B. **36**, 1407 [1903].

[6]) Irvine u. Moodie, Journ. chem. Soc. London **91**, 536 [1907].

[7]) A. **445**, 159 [1925]; **447**, 78 [1926]; **479**, 11 [1930].

Umlagerung von Diaryläthern in o-Arylphenole.

Eine gelegentliche Beobachtung über die Labilität gewisser ungesättigter Alkylphenyläther gegenüber Grignard-Verbindungen hat uns, wie wir in der 2. und 3. Mitteilung[1,2]) dieser Reihe beschrieben, dazu veranlaßt, das Verhalten von Phenoläthern gegenüber Organometallverbindungen etwas eingehender zu untersuchen. Wir fanden eine in weiten Grenzen abgestufte Empfindlichkeit der Alkyl-Sauerstoffbindung. Allyläther von Phenolen werden bereits bei Zimmertemperatur durch Grignard-Verbindungen R.MgX unter Bildung der entsprechenden Halogenmagnesiumphenolate und der ungesättigten Kohlenwasserstoffe $R.CH_2.CH=CH_2$ gespalten. Phenylbenzyläther bleibt noch bei 80° von Grignard-Verbindungen ungespalten, wird dagegen durch das reaktive Phenyl*lithium* bereits bei Zimmertemperatur angegriffen; erst recht natürlich der Phenol-allyläther. Gesättigte Phenolalkyläther, und zwar auch solche mit sekundärem Alkylrest, sowie Diaryläther bleiben auch von Lithiumphenyl, zumindest bis zu Temperaturen von 60°, noch völlig ungespalten. Diese beständigen Äther wiederum werden, wie Schorigin[3]) am Beispiel Phenetol (bzw. Anisol)-Natriumäthyl nachwies, von den noch energischer wirkenden Organo*natrium*-Verbindungen gespalten.

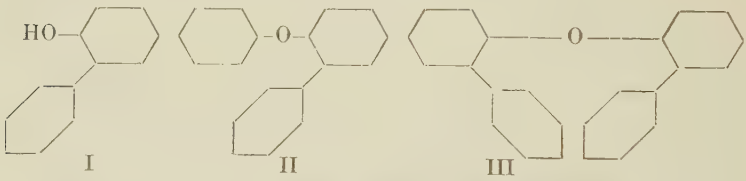
Bei Versuchen über das Verhalten des *Diphenyläthers* (D.Ä.) gegenüber *Natriumphenyl* (Na-ph.) hatten wir, wie

[1]) B. **71**, 1673 (1938).
[2]) Z. Ang. **51**, 915 (1938).
[3]) B. **43**, 1931 (1910).

bereits angekündigt[1]), Ergebnisse erhalten, die zu näherer Untersuchung einluden. Nach der einfachen Spaltungsreaktion

$$C_6H_5—O—C_6H_5 + Na.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5—O.Na + C_6H_5—C_6H_5$$

waren dabei als Reaktionsprodukte *Phenol* und *Biphenyl* zu erwarten. Letzteres fand sich aber nur in Spuren, und auch Phenol bildete sich, obgleich der D.Ä. fast ganz umgesetzt war, bei den unter wechselnden Bedingungen ausgeführten Versuchen in höchstens 30 Proc. der zu erwartenden Menge. Als *Hauptprodukt* isolierten wir in allen Fällen *o-Oxybiphenyl* (I). Der Neutralteil lieferte bei der Vakuumfraktionierung dessen *Phenyläther* (II), F. 49°, sowie in geringer Menge *Di-(2-biphenyl)-äther* (III) vom F. 116°.



Die Konstitution dieser beiden Äther bewiesen wir durch Identifizierung mit sinngemäß nach Ullmann synthetisierten Präparaten.

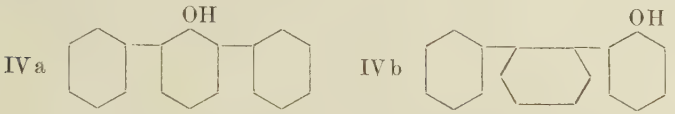
II liefert mit Salpetersäure in Eisessig eine *mono*-Nitroverbindung, die zu seiner Charakterisierung dienen kann. Die Nitrogruppe befindet sich nicht in der 4-Stellung des Phenylrestes, denn das aus 4-Nitrobrombenzol und 2-Oxy-biphenylkalium nach Ullmann hergestellte 2-(4′-Nitro-phenoxy)-biphenyl hat andere Eigenschaften. Die Nitro-Gruppe haftet also wahrscheinlich auf der Biphenylseite.

Wir stellten ebenfalls die II isomeren 3- und 4-Phenoxybiphenyle nach Ullmann rein dar, um ihre Eigenschaften kennen zu lernen bzw. Impfmaterial zu erhalten. Unser Bemühen, insbesondere die p-Verbindung unter den Reaktionsprodukten von D.Ä. mit Na-ph. zu finden, war vergeblich.

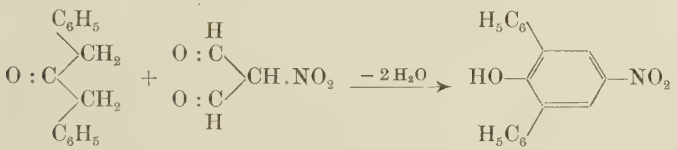
Dem Neutralteil ließ sich durch Claisen-Lauge eine weitere, ausgezeichnet krystallisierende Verbindung (IV) vom F. 101° mit Kryptophenol-Eigenschaften entziehen, die die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O$ hatte, einen *Methyläther* $C_{19}H_{16}O$ und einen *Phenyläther* $C_{24}H_{18}O$ (V) lieferte.

[1]) Z. Ang. **51**, 915 (1938).

Für die Konstitution dieses drei Benzolkerne enthaltenden Phenols, also eines Phenylhomologen von I, kamen gemäß dem noch zu erörternden Reaktionsmechanismus vornehmlich zwei Möglichkeiten in Frage, die eines di-ortho-substituierten *Diphenylphenols* (IVa) oder die eines *o-(2-Biphenyl)-phenols* (IVb).



Der Konstitutionsbeweis wurde auf synthetischem Wege erbracht. Da die Synthese von IVb nicht ganz einfach erschien, stellten wir zunächst IVa dar; dies gelang in einfacher und eindeutiger Weise von der schon bekannten, nach Hill und Mitarbeitern[1]) durch Kondensation von Dibenzylketon und Nitromalonaldehyd-natrium



erhaltenen 4-Nitroverbindung aus über die 4-Amino- und 4-Diazo-Verbindung. Das hierbei erhaltene *2,6-Diphenylphenol* (IVa) war in allen Eigenschaften identisch mit dem Kryptophenol vom F. 101° und lieferte den gleichen Methyläther.

Somit war die Konstitution sämtlicher bei der Umsetzung von D.Ä. mit Na-ph. gefaßter Reaktionsprodukte geklärt. Gemeinsam ist allen diesen Verbindungen, daß sie *ortho*-Phenylhomologe entweder des Phenols oder des Diphenyläthers sind. Entsprechende *m*- oder *p*-Verbindungen waren nicht zu finden. Auch sonstige Produkte, etwa noch höhere *o*-Homologe, waren nicht nachzuweisen. Da die in Tabelle 1 des Versuchsteils angegebenen Ausbeutebilanzen 90 Proc. und mehr an gefaßten Produkten ausweisen, können auch wesentliche Mengen weiterer Substanzen nicht vorhanden gewesen sein, zumal wenigstens ein Teil des geringen

[1]) Am. **22**, 89; **24**, 5; B. **33**, 1241 (1900).

Defizits auf unvermeidliche Verluste bei der Aufarbeitung des recht komplexen Reaktionsgemisches zurückzuführen ist.

Als Beispiel sei die Bilanz eines Versuches angegeben, in dem 21,3 g (0,125 Mol) D.Ä. mit einer aus 0,2 Mol Chlorbenzol und 0,42 At. Natrium bereiteten benzolischen Na-ph.-Suspension 3 Stunden bei 7° und anschließend 8 Stunden bei 65° geschüttelt wurden. Die sorgfältige Aufarbeitung ergab:

Substanz	g	Mol-%
D.Ä. (Ausgangsmaterial)	1,0	4,0
Phenyl-biphenyläther (II)	2,8	9,1
Di-2-biphenyläther (III)	0,2	0,5
Phenol	3,1	26,4
o-Oxybiphenyl (I)	9,7	**45,5**
2,6-Diphenylphenol (IV)	3,0	9,8
	Gefaßt	96 Mol-%

Für die Erklärung des Mechanismus, der zu den eben aufgezählten Reaktionsprodukten führte, konnten wir zunächst auf gewisse Analogien zurückgreifen, die wir bei der Einwirkung von *Phenyllithium* auf *Phenylbenzyläther* beobachtet hatten[1]). Hierbei fand sich im Neutralteil der Reaktionsprodukte das bei der einfachen Spaltungsreaktion

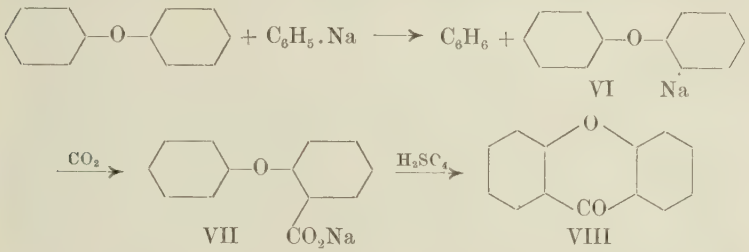
$$C_6H_5—O—CH_2—C_6H_5 + C_6H_5.Li \longrightarrow C_6H_5—O.Li + C_6H_5.CH_2.C_6H_5$$

zu erwartende Diphenylmethan nur in untergeordneter Menge: Hauptprodukt war das um eine Benzylgruppe reichere *1,1,2-Triphenyläthan*; das bewies, wie wir bereits erörterten[1]), daß in der Reaktionsfolge neben die Ätherspaltung die Substitution eines beweglichen Wasserstoffatoms in der CH_2-Gruppe durch Lithium eingeschaltet war und so zur Entstehung der benzylreicheren Verbindung führte.

Die Bildung der aus der Umsetzung von D.Ä. mit Na-ph. isolierten neutralen Produkte II und III ließ sich ebenfalls nur durch die intermediäre Bildung von Alkalisubstitutionsprodukten erklären; nur mußte es sich hier um den Austausch des *o*-H-Atoms am *Benzolkern* handeln. Dies ließ sich leicht nachweisen: Bereits nach 3-stündigem Schütteln von D.Ä. mit Na-ph. in benzolischer Suspension bei + 6° konnte

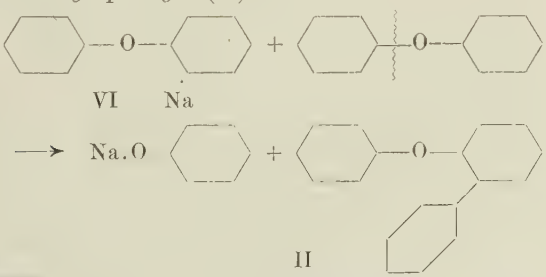
[1]) Z. Ang. **51**, 915 (1938).

man durch CO_2 das Natriumsalz des *Salicylsäurephenyläthers* (VII) in 10-proc. Ausbeute zur Abscheidung bringen; wir führten die Säure zur näheren Identifizierung in Xanthon (VIII) über.



Die relativ hohe Acidität des o-Wasserstoffatoms hat sich als eine allgemein gültige Eigenschaft der Phenol- und Thiophenoläther erwiesen; Gilman und Young[1]) wiesen sie erstmalig beim Diphenylenoxyd nach, Wittig, Pockels und Dröge[2]) sowie wiederum Gilman und Mitarbeiter[3]) fanden besonders Polymethoxybenzole, aber auch Anisol selbst zum Wasserstoff-Metallaustausch mit einer Reihe von Organoalkaliverbindungen befähigt. Kurz nach unserem ersten Hinweis[3]) auf die o-Metall-substitution beim D.Ä. teilten Gilman und Bebb[4]) auch über dessen erfolgreiche „Metallierung" durch Lithiumbutyl mit.

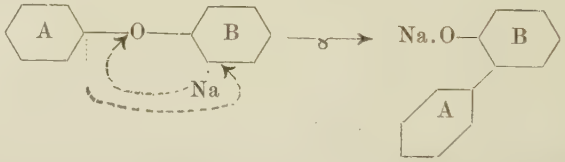
Die erste Stufe der Reaktionsfolge zwischen D.Ä. und Na-ph. besteht also in der Bildung des *2-Natrium-diphenyläthers* (VI). Damit erklärt sich ohne weiteres die Bildung des *2-Phenoxybiphenyls* (II) nach



[1]) Am. Soc. **56**, 1415 (1934); **57**, 1121 (1935).
[2]) B. **71**, 1903 (1938).
[3]) Z. Ang. **51**, 915 (1938).
[4]) Am. Soc. **61**, 109 (1939).

Da die direkte Spaltung des D.Ä. durch Na-ph., wie schon erwähnt, nur in ganz untergeordnetem Umfange stattfindet, und zwar sowohl bei Zimmertemperatur wie bei 50 bis 65°, so ist die Geschwindigkeit des Wasserstoff-Na-Austauschs derjenigen der Ätherspaltung derart überlegen, daß die erste Umsetzung vor Beginn der zweiten nahezu vollständig ist.

Wie aus den angegebenen Ausbeutebilanzen hervorgeht, ist unter allen Versuchsbedingungen das Hauptprodukt der Umsetzung *o-Oxybiphenyl* (I): es bildet bis 50 Mol-Proc. des gesamten gefaßten Materials. Diese Tatsache schon macht es wahrscheinlich, daß es größtenteils der *intramolekularen Umlagerung*



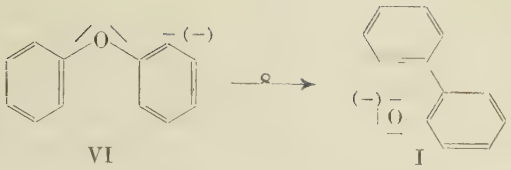
seine Entstehung verdankt, bei der — formal — das Natrium an den Sauerstoff tritt und mit dem Phenylrest A seinen Platz tauscht. Es läßt sich ohne weiteres überschlagen, daß diese Reaktion exotherm verläuft: eine C_{ar} O-Bindung (~ 95 Cal) wird gesprengt, eine C_{ar}–C_{ar}-Bindung (~ 80 Cal) gewonnen; das Defizit von ~ 15 Cal wird dadurch überkompensiert, daß an Stelle eines C-Atoms ein O-Atom Ladungsträger des Anions wird. Die positive Wärmetönung dieses Prozesses ließe sich aus derjenigen der irreversiblen extramolekularen Umsetzung

$$C_{12}H_9.OH + C_6H_5.Na \longrightarrow C_{12}H_9.O.Na + C_6H_6$$

zwischen o-Oxybiphenyl und Na-ph. berechnen.

Die Aktivierungsenergie der Umlagerung indessen scheint auf den ersten Blick verhältnismäßig hoch zu sein, da mit höherer Temperatur die Ausbeute an I im Verhältnis zu den übrigen Reaktionsprodukten steigt. Es ist aber zu berücksichtigen, daß die Reaktion in Wirklichkeit nicht in einem Platzwechsel von *Natriumatom* und Phenylradikal besteht, sondern eine Umlagerung innerhalb des *Anions* ist[1]):

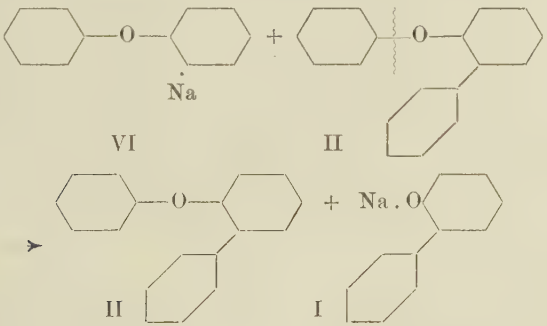
[1]) Eistertsche Schreibweise.



VI I

Die Umlagerung wird zur Erzielung der erforderlichen Molekülbeweglichkeit der gelösten Phase bedürfen. Die Löslichkeit solcher Verbindungen wie des D.Ä.-Natriums in Benzol — darin zeigt sich ja ihr salzartiger Charakter — ist aber äußerst gering; dazu unterdrückt dessen niedrige Dielektrizitätskonstante die Dissoziation. Diese Faktoren spielen zweifellos in die „Temperaturabhängigkeit" der Umlagerungsgeschwindigkeit stark hinein.

Es darf nicht übersehen werden, daß für I *extramolekulare* Bildungsmöglichkeiten existieren, so z. B. die Umsetzung:

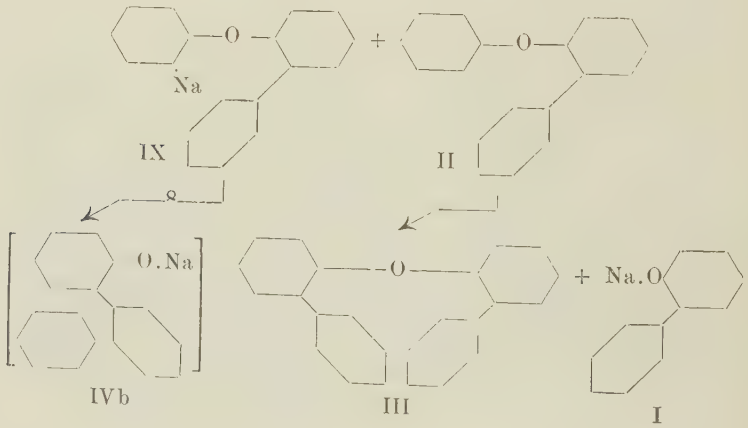


VI II

II I

Da VI mit D.Ä. nachgewiesenermaßen reagiert (Bildung von II!), liegt kein Grund vor, daß es diese Umsetzung nicht auch mit dem Homologen II des D.Ä. eingeht. Ein Teil von I entsteht also bestimmt auf diesem Wege, der übrigens ein interessantes Beispiel für eine Umsetzung ist, bei der eine Verbindung (II) gespalten und gleichzeitig wieder neu synthetisiert wird. Das würde bedeuten, daß II als eine „katalytisch" wirkende Hilfssubstanz für die Umlagerung von VI in die Natriumverbindung von I fungierte. Thermodynamisch ist diese Umsetzung zweifellos ebenso möglich wie die direkte intramolekulare Umlagerung.

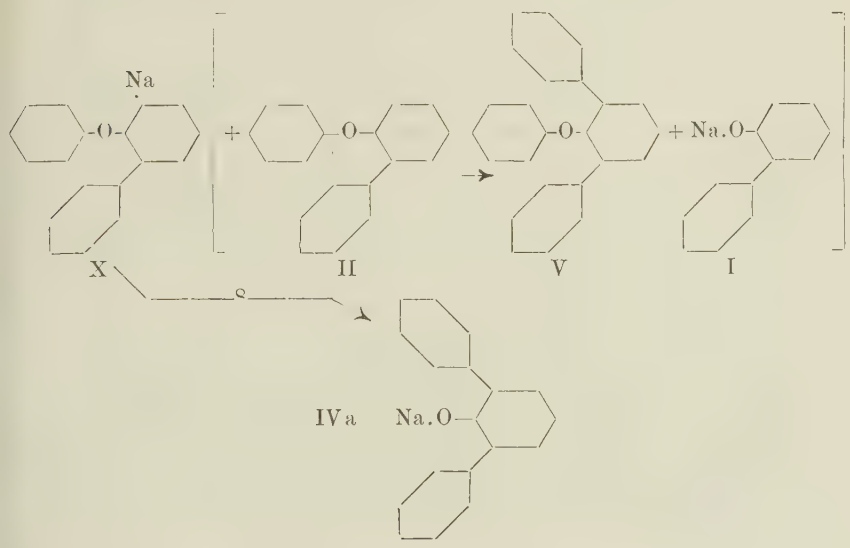
Hier schien jedenfalls die einwandfreie Entscheidung schwierig, ob die Bildung von I als „echte" intramolekulare Umlagerung erfolgen kann, zumal, wie weiter unten geschildert, noch ein weiterer extramolekularer Weg zu I existiert. Wir erhielten dennoch bei der direkten Umsetzung von Na-ph. mit II Gewißheit, daß die Überführung eines *Diaryläthers* in ein *o-Arylphenol* über die o-Natriumverbindung als echte *intramolekulare Umlagerung* tatsächlich stattfindet. Wir hatten diesen Versuch zunächst deshalb angesetzt, um über den Mechanismus Aufklärung zu erhalten, der zu den bei der Umsetzung von D.Ä. mit Na-ph. isolierten höhermolekularen Produkten III und IV führte: weiterhin sollte geprüft werden, ob die Spaltung des *unsymmetrischen* Äthers II bevorzugt auf *einer* oder auf *beiden* Seiten *nebeneinander* erfolgte. Aus der Umsetzung von II mit Na-ph. bei 60° resultierten 22,4 Mol-Proc. I, 26 Proc. *Di-2-biphenyläther* (III) und 39 Proc. *2,6-Diphenylphenol* (IV) neben 4,8 Proc. Ausgangsmaterial. Das Defizit von 7,8 Proc. ist zum Teil Verlusten bei der Aufarbeitung zuzuschreiben. *Phenol* war auch nicht in geringer Menge nachzuweisen. Das bedeutet, daß bei der Spaltung von II lediglich der *Phenyl*rest vom Sauerstoff abgetrennt wird. Weiterhin ergibt sich aus diesem Versuch, daß das bei der Umsetzung von D.Ä. mit Na-ph. gebildete Phenol ausschließlich aus D.Ä. stammen muß.



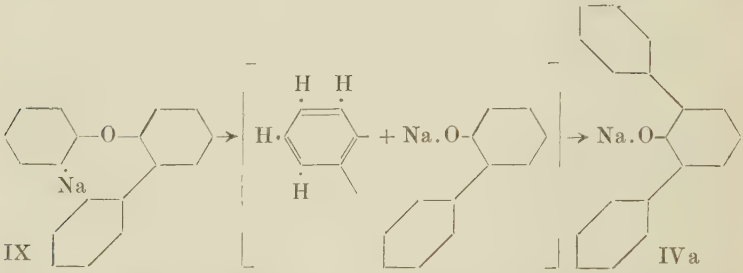
Die Bildung des Äthers III erklärt sich in Analogie zur Bildung von II aus o–Na–D.Ä. ohne weiteres aus der Na-Verbindung (IX) von II, bei der die Metallsubstitution auf der *Phenyl*seite erfolgt ist.

Mit diesem Schema stimmt überein, daß I und III in praktisch äquivalenter Menge entstehen. Diese Umsetzung liefert die schon angedeutete weitere extramolekulare Bildungsmöglichkeit für I bei dem Gesamtansatz von D.Ä. mit Na-ph., allerdings nur für einen sehr kleinen Teil von I, wie aus der geringen Menge des parallel gebildeten III (etwa 1 Proc.) hervorgeht. Außerdem kann III bei dem Gesamtansatz noch durch Umsetzung von IX mit D.Ä. entstehen, wobei natürlich statt I Phenol auftritt.

Bei einer intramolekularen Umlagerung wäre aus der Na-Verbindung IX *2-(2'-Biphenyl)-phenolnatrium* (IVb) (eingeklammerte Formel) zu erwarten. Diese Verbindung war unter den Reaktionsprodukten nicht vorhanden. Das von uns gefaßte und in seiner Konstitution festgelegte isomere *2,6-Diphenylphenol* (IVa) kann nur durch intramolekulare Umlagerung der Alkaliverbindung X entstanden sein, die das Natrium im *Biphenyl*rest trägt,



will man nicht die sehr gezwungene und aus einer Reihe von Gründen unwahrscheinliche Annahme machen, daß IX nach dem Schema

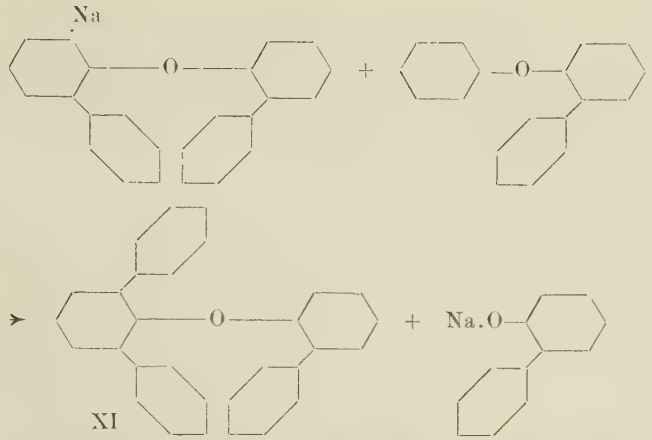


in ein Phenylen–Diradikal und o-Oxybiphenylnatrium zerfällt, und daß sich diese beiden durch Addition zu IVa vereinigen.

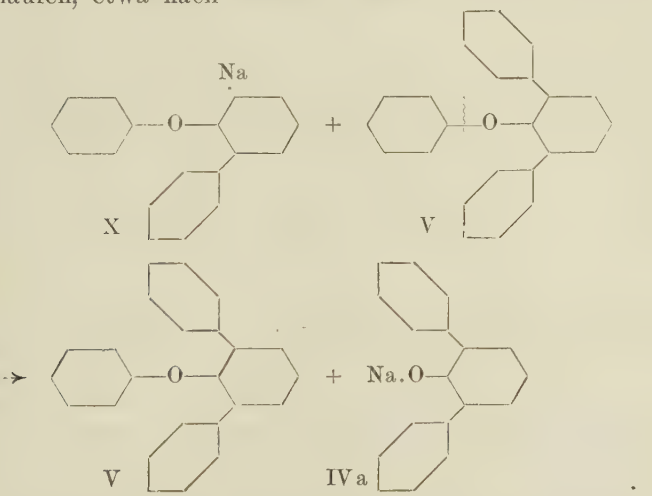
Bemerkenswert erscheint einmal, daß sich die Natriumsubstitution gleichzeitig und in gleicher Größenordnung auf der Phenyl- wie auf der Biphenylseite von II vollzieht, daß also die Acidität der beiden o-Wasserstoffatome in beiden Resten ziemlich gleich ist: weiterhin überrascht, daß die Natriumverbindung IX ausschließlich *extramolekular* mit II zu I und III weiterreagiert, während X ausschließlich die *intramolekulare Umlagerung* zu IVa bevorzugt: denn ebensowenig wie das Phenol IVb aus IX wurde der durch Umsetzung von X mit II zu erwartende Phenyläther (V) des 2,6-Diphenylphenols (eingeklammerte Formelreihe) isoliert. Der aus letzterem und Brombenzol nach Ullmann hergestellte Äther V schmolz bei 119° und gab mit dem isomeren Äther III vom Schmelzp. 116° eine Depression. In den Besitz von Impfmaterial gelangt, hätten wir bei der Krystallisationsfreudigkeit von V seine Anwesenheit nicht übersehen dürfen.

Das verschiedene Verhalten der beiden Natriumverbindungen IX und X hängt offensichtlich mit der schon erwähnten größeren Festigkeit der O-Biphenylbindung gegenüber der O–Phenylbindung bzw. mit dem stärkeren Abschirmungseffekt des Biphenylrestes zusammen.

Höhere Äther des 2,6-Diphenylphenols, etwa den nach der Reaktion



zu erwartenden Äther XI vermochten wir ebensowenig zu isolieren wie den Phenyläther V. Würde nun die Bildung von IVa in extramolekularer Reaktion über solche Äther verlaufen, etwa nach



so hätten wir diese, deren Anwesenheit schon durch die gute Ausbeutebilanz unwahrscheinlich ist, wenigstens in geringer Menge fassen müssen. Auf Grund dieser Tatsachen scheint uns bewiesen, daß das *2,6-Diphenylphenol* durch *echte intramolekulare Umlagerung* von X entsteht. In Analogie

hierzu ist es weiterhin bei Berücksichtigung aller geschilderten Beobachtungen außerordentlich wahrscheinlich, daß auch der größte Teil des bei der Umsetzung von D.Ä mit Na-ph. als Hauptprodukt entstehenden *o-Oxybiphenyls* (I) der intramolekularen Umlagerung des o-Natrium-D.Ä entstammt.

Durch Behandlung von D.Ä. mit Äthylmagnesiumbromid bei 190° erhielt Späth[1]) schon vor längerer Zeit I neben Phenol in 6,5-proc. Ausbeute „infolge einer eigenartigen Ringdrehung", wie er schreibt. Eine nähere Erklärung war zur damaligen Zeit selbstverständlich nicht möglich. Nachdem aber Challenger und Miller[2]) kürzlich fanden, daß Anisol durch $C_2H_5.MgBr$ bei 200° in die o-Brommagnesiumverbindung verwandelt wird, kann kein Zweifel bestehen, daß die Späthsche Umsetzung dem von uns angegebenen Mechanismus gehorcht; statt Na ist nur MgBr einzusetzen. Gilman und Bebb[3]) fanden beim Versuch, D.Ä. durch Acetylennatrium in flüssigem Ammoniak in die Natriumverbindung überzuführen und diese dann durch CO_2 als Salicylsäurephenyläther festzulegen, als einziges saures Produkt ebenfalls eine kleine Menge I, ohne sich über dessen Zustandekommen weiter zu äußern. Auch diese Bildungsweise erklärt sich ganz analog. Daß sich in Ammoniak die Natriumverbindung VI so rasch in I umlagert, daß sie sich nicht mehr nachweisen läßt, liegt zweifellos (vgl. S. 246) an dem größeren Lösungsvermögen und der höheren Dielektrizitätskonstante des Ammoniaks im Vergleich zu Benzol. Daß die Gesamtmenge an I in diesem Versuch trotzdem so klein bleibt, erklärt sich daraus, daß in dem Gleichgewicht

infolge der hohen Acidität des Acetylens die linke Seite sicherlich sehr stark begünstigt ist.

Es ist zu erwarten, daß sich die vorstehend beschriebene Umlagerungs- bzw. Aufbaureaktion verallgemeinern und der Synthese der gerade oft schwer zugänglichen o-substituierten Phenole bzw. ihrer Äther nutzbar machen läßt. Wir setzen die Arbeiten, so bald wir dazu in der Lage sind, fort.

[1]) M. **35**, 319 (1914).
[2]) Soc. **1938**, 894.
[3]) Am. Soc. **61**, 109 (1939).

Versuchsteil.

Diphenyläther und Phenylnatrium.

Das Phenylnatrium stellte man nach der einfachen Vorschrift von Bockmühl und Ehrhart[1]) aus Chlorbenzol und Natrium in der jeweils erforderlichen Menge im Schlenkschen Rohr in Benzol her. Nach dem Schütteln über Nacht ließ man absitzen, dekantierte das überstehende Benzol ab und wusch unter Stickstoff mehrfach mit absolutem Benzol nach, um das mitentstandene Biphenyl völlig zu entfernen. Nach Zufügen des D.Ä. (wenn nicht besonders vermerkt, verwandten wir auf 0,14 Mol D.Ä. die aus 0,2 Mol Chlorbenzol + 0,42 At Natrium bereitete Menge Na-ph.) schmolz man wieder zu und schüttelte in einer elektrisch heizbaren Schüttelvorrichtung. Nach vorsichtiger Zersetzung mit Methanol und Wasser trennte man die alkalische Schicht ab und wusch mit 2n Natronlauge und Wasser nach. Die alkalischen Auszüge lieferten nach Ansäuern, Ausäthern und Vakuumdestillation eine Fraktion vom Siedep.$_{14}$ 79—82°, die in allen Eigenschaften mit Phenol identisch war, und eine weitere vom Siedep.$_{14}$ 145—150°, die erstarrte und, aus Petroläther umkrystallisiert, Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 58° bildete und mit o-Phenylphenol (I) keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

15,465 mg Subst.: 47,98 mg CO_2; 8,08 mg H_2O.

$C_{12}H_{10}O$ Ber. C 84,7 H 5,93 Gef. C 84,61 H 5,84.

Der benzolischen Schicht entzog man dann durch Claisensche Kalilauge einen weiteren phenolischen Anteil, der einheitlich bei 230—235° (14 mm) siedete und aus Alkohol in langen schönen Prismen vom Schmelzp. 101° anfiel. Keine Depression mit synthetischem 2,6-Diphenylphenol (IV). Das Phenol lieferte den gleichen, weiter unten beschriebenen Methyläther vom Schmelzp. 42° wie IV.

(Phenol Schmelzp. 101°). 4,799 mg Subst.: 15,425 mg CO_2, 2,47 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}O$ Ber. C 87,8 H 5,74 Gef. C 87,66 H 5,76.

[1]) I. G. Farbenindustrie, D.R.P. 633083, C. **1937**, II. 1082; F.P. 736428, C. **1933**, II, 2193.

Der Neutralteil lieferte bei der Vakuumdestillation zunächst einige Biphenylkryställchen, dann bei 135—145° (12 mm) *Diphenyläther*, der beim Abkühlen erstarrte und bei den verschiedenen Versuchen Schmelzpunkte zwischen 19,5 und 22° zeigte. Der Biphenylgehalt dieser Destillate kann höchstens 15 Proc. betragen haben, denn eine Mischung von 10 Proc. Biphenyl und 90 Proc. D.Ä (Schmelzp. 27,5°) zeigte den Schmelzp. 23,8°, eine solche mit 20 Proc. Biphenylgehalt schmolz bei 17,9°.

Die nächsthöhere Fraktion ging bei 198—205° (12 mm) über, erstarrte bei Zimmertemperatur, schmolz roh bei 45—46° und bildete nach Umkrystallisieren aus ätherhaltigem Methanol Nadeln vom Schmelzp. 49,5°. Mit synthetisch bereitetem *2-Phenoxybiphenyl* (II) zeigte sie keine Depression und lieferte mit Salpetersäure das gleiche, weiter unten beschriebene mono-Nitroderivat vom Schmelzp. 149°.

4,672 mg Subst.: 15,09 mg CO_2, 2,43 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}O$ Ber. C 87,8 H 5,74 Gef. C 88,09 H 5,82.

Eine weitere kleine Fraktion ging noch unter Hinterlassung eines geringfügigen harzigen Rückstandes bei 224 bis 230° (12 mm) über; aus Alkohol Nadeln vom Schmelzp. 116°. Mit synthetisch bereitetem *Di-2-biphenyläther* (III) vom gleichen Schmelzpunkt zeigte die Substanz keine Depression, wohl aber mit dem Phenyläther (V) des 2,6-Diphenylphenols, der bei 119° schmolz.

4,921 mg Subst.: 16,095 mg CO_2, 2,53 mg H_2O.

$C_{24}H_{18}O$ Ber. C 89,4 H 5,63 Gef. C 89,20 H 5,75.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Ausbeuten in Mol-Proc. Die Substanzen II, III und IV sind zusammen angegeben: wir fanden, soweit untersucht, ihr gegenseitiges Mengenverhältnis einigermaßen konstant und dem im theoretischen Teil angegebenen Beispiel entsprechend. Zur Anwendung kam auf das aus 0,2 Mol Chlorbenzol und 0,42 At Natrium erhaltene Na-ph. 0,14 Mol D.Ä. Beim vorletzten Versuch ist der Na-ph.-Überschuß noch etwas größer (0,125 Mol D.Ä.). Beim letzten Versuch kam dagegen D.Ä. im Überschuß (0,35 Mol) zur Anwendung.

Tabelle 1.

Erhitz.-dauer	Temp.	Phenol	I	II, III, IV zusammen	D.Ä.	Fehlbetrag
Std.	°	%	%	%	%	%
3	50	22	25	18,8	28,6	5,6
8	50	26	35	20,5	10,5	7,5
12	50	nicht isoliert	42,5	18,8	4,2	—
9,5	60	30,5	38	15,8	10,8	5,0
6	72	23,6	45,4	15,8	5,9	9,3
8	60—65	26,4	45,5	21	4,7	4,0
8	60—65	14,3	22	11	46,3	6,4

Nachweis des o-Natrium-diphenyläthers (VI).

Man schüttelte 17 g D.Ä. mit überschüssigem Na-ph. in Benzol im Schlenkrohr 3 Stunden bei 6°, leitete unter Eiskühlung 2 Stunden lang trocknes CO_2 ein, fügte etwas Methanol und Wasser zu, leitete weiter CO_2 durch, entfernte die benzolische Schicht, säuerte die wäßrige an, ätherte aus und kochte den Rückstand des getrockneten Ätherauszuges 4 Stunden mit Methanol–Schwefelsäure. Das auf übliche Weise erhaltene Estergemisch lieferte nach einem Vorlauf von Methylbenzoat 2,2 g (10 Proc. d. Th.) eines Esters vom Siedep.$_1$ 135—140°, der nach der Verseifung *o-Phenoxybenzoesäure* lieferte, die nach Umkrystallisieren aus Wasser bei 113° schmolz und durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in *Xanthon* vom Schmelzp. 173° (aus Alkohol) überging (Mischprobe).

2-Phenoxybiphenyl (II) und Natriumphenyl.

Zu einer aus 19 g Chlorbenzol und 8,3 g Natrium bereiteten und biphenylfrei gewaschenen Suspension von Na-ph. in Benzol fügte man die konz. benzolische Lösung von 21 g (0,085 Mol) II, schmolz i. V. zu und schüttelte 3 Stunden bei Zimmertemperatur, sodann 6 Stunden bei 64°. Nach Zersetzung mit etwas Methanol und Wasser arbeitete man auf wie beim D.Ä. beschrieben. Die mit wäßriger Natronlauge erhaltenen Auszüge lieferten keine nachweisbare Menge

von Phenol; bei der Destillation gingen ohne Vorlauf und nahezu rückstandslos 3,2 g (0,019 Mol) *o-Oxybiphenyl* vom Siedep.$_{15}$ 151—153° über, die nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 58° schmolzen. Der mit Claisen-Lauge erhaltene Auszug lieferte unter Hinterlassung eines geringfügigen Rückstandes 8,2 g eines Destillates vom Siedepunkt$_{15}$ 226—230°, das nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 101° schmolz und mit IV keine Depression zeigte.

Der Neutralteil lieferte bei der Destillation (0,08 mm) zunächst eine Spur Biphenyl, dann bei 140—155° 1 g (0,004 Mol) Ausgangsmaterial und bei 175—185° 7,2 g (0,022 Mol) Hauptlauf, der nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 115,5—116° schmolz und mit synthetisch bereitetem III keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte. Bei der Destillation hinterblieb nur eine Spur Harz. Die Mutterlaugen der hier gewonnenen Substanzen schieden beim Stehen jeweils das gleiche Material aus.

2-Phenoxybiphenyl (II).

Aus getrocknetem, in Alkohol hergestelltem o-Phenylphenolkalium und Brombenzol bzw. aus Kaliumphenolat und 2-Jodbiphenyl und etwas Kupferpulver im Bombenrohr (8 Stunden) bei 210—220°; Siedepunkt$_{14}$ 200—201°, Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus ätherhaltigem Alkohol 49,5°.

4,39 mg Subst.: 14,16 mg CO_2, 2,26 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}O$ Ber. C 87,8 H 5,74 Gef. C 87,97 H 5,76.

x-Nitro-2-phenoxybiphenyl. Durch 1-stündiges Erwärmen von 0,5 g II mit 1 ccm konz. HNO_3 in 5 ccm Eisessig auf dem Wasserbade, Fällen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Aceton und Eisessig, farblose Blättchen vom Schmelzp. 149°.

5,83 mg Subst.: 0,262 ccm N (23,7°, 755 mm).

$C_{18}H_{13}O_3N$ Ber. N 4,82 Gef. N 5,13.

2-(4'-Nitrophenoxy)-biphenyl. Aus o-Oxybiphenylkalium und p-Nitrobrombenzol nach Ullmann, aus Eisessig schwachgelbe Nadeln vom Schmelzp. 87,5°.

3,804 mg Subst.: 0,165 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{18}H_{13}O_3N$ Ber. N 4,82 Gef. N 4,95.

3-Phenoxybiphenyl.

Aus Phenolkalium und 3-Jodbiphenyl (dargestellt aus 3-Nitro-4-aminobiphenyl über 3-Nitro- und 3-Aminobiphenyl) nach Ullmann bei 200°, Siedep.$_{14}$ 196—200°, erstarrte in Eis, Schmelzp. 14—16°.

4,719 mg Subst.: 15,22 mg CO_2, 2,48 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}O$ Ber. C 87,8 H 5,74 Gef. C 87,96 H 5,88.

4-Phenoxybiphenyl.

Aus p-Oxybiphenylkalium und Brombenzol nach Ullmann im Bombenrohr bei 210°, Siedep.$_{14}$ 222°, aus Alkohol Blättchen vom Schmelzpunkt 68°.

4,589 mg Subst.: 14,77 mg CO_2, 2,33 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}O$ Ber. C 87,8 H 5,74 Gef. C 87,78 H 5,68.

Di-2-biphenyläther.

Aus o-Jodbiphenyl und o-Oxybiphenylkalium nach Ullmann bei 210—220°, Siedep.$_{0,05}$ 155—165°, aus Alkohol Nadeln vom Schmelzp. 116°.

5,15 mg Subst.: 16,86 mg CO_2, 2,68 mg H_2O.

$C_{24}H_{18}O$ Ber. C 89,4 H 5,63 Gef. C 89,29 H 5,82.

Synthese des 2,6-Diphenylphenols (IV).

Die zur Darstellung des Nitromalonaldehyd-natriums[1]) erforderliche Mucobromsäure wird am vorteilhaftesten nach Simonis[2]) aus Furfurol und Brom hergestellt. Die Umsetzung mit Natriumnitrit in wäßrigem Alkohol liefert wechselnde Ausbeuten; es ist zweckmäßig, möglichst wenig Wasser anzuwenden, z. B. auf 10 g $NaNO_2$ und 10 g Mucobromsäure 20 ccm Wasser und 35 ccm Alkohol; sobald die Temperatur, die 50—55° erreicht, wieder sinkt, stellt man in schwache Kältemischung. Reinigung durch Lösen in möglichst wenig warmem Wasser und Fällen mit Alkohol. Die Kondensation durch Schütteln mit Dibenzylketon in wäßrig alkoholischer Natronlauge nach Hill[1]) erfolgt glatt. Die Nitroverbindung kommt aus Eisessig in derben Spießen vom Schmelzpunkt 136°. Wir reduzierten sie mit Zinnchlorür in ätherischer Salzsäure, filtrierten das Zinndoppelsalz ab, wuschen dieses mit etwas konz. Salzsäure und trugen es in überschüssige 6 n-Natronlauge ein. Das nach Erwärmen, Umrühren und Wiederabkühlen ausgeschiedene Natriumsalz nahm man in Alkohol auf, leitete CO_2 ein und fällte das Aminophenol mit Wasser nach. 2,6 g des bei 146—148° schmelzenden Rohproduktes digerierte man in 20 ccm Alkohol und fügte 2,5 ccm konz. Schwefelsäure zu, worauf Lösung erfolgte. Unter Eiskühlung tropfte man unter Schütteln 0,73 g $NaNO_2$ in 2 ccm Wasser zu, ließ $^1/_2$ Stunde in

[1]) Am. **22**, 89 (1899); **24**, 5 (1900); B. **33**, 1241 (1900).

[2]) B. **32**, 2085 (1899).

Eiswasser stehen, erwärmte $^1/_2$ Stunde auf 40°, destillierte dann den Rest des Acetaldehyds und einen Teil des Alkohols ab und ätherte nach Zugabe von Wasser aus. Beim Ausschütteln des Äthers mit Natronlauge schied sich ein in beiden Schichten unlösliches, wohl aus chinoiden Nebenprodukten stammendes dunkles Harz ab, das verworfen wurde. Nach Zugabe von Petroläther schüttelte man die Ätherlösung mit Claisenscher Kalilauge aus und destillierte den dunkelroten Rückstand des nach Ansäuern gewonnenen Ätherauszuges i. V. Ohne Vorlauf ging ein fast farbloses Destillat (0,9 g) vom Siedep.$_{11}$ 215—220° über, das erstarrte und, aus Petroläther und 90-proc. Alkohol umkrystallisiert, Prismen vom Schmelzp. 101° bildete, die in kaltem Alkohol, Methanol und Petroläther wenig löslich waren.

13,892 mg Subst.: 44,77 mg CO_2, 7,50 mg H_2O.
$C_{18}H_{14}O$ Ber. C 87,8 H 5,73 Gef. C 87,89 H 6,04.

Phenyläther (V). Aus der Kaliumverbindung von IV durch 8-stündiges Erhitzen mit Brombenzol und etwas Kupferpulver im Bombenrohr auf 230°. Nach Hochvakuumdestillation und Umkrystallisieren aus Alkohol derbe Prismen vom Schmelzp. 119°.

5,11 mg Subst.: 16,70 mg CO_2, 2,64 mg H_2O.
$C_{24}H_{18}O$ Ber. C 89,4 H 5,63 Gef. C 89,13 H 5,78.

Methyläther. Durch 2-stündiges Kochen von IV mit 1 Äqu. alkoholischer Kalilauge und Jodmethyl; aus Methanol unter Eiskühlung kleine harte Prismen vom Schmelzp. 42°.

5,71 mg Subst.: 18,37 mg CO_2, 3,12 mg H_2O.
$C_{19}H_{16}O$ Ber. C 87,6 H 6,20 Gef. C 87,74 H 6,12.

Lebenslauf

Name:	Margarete, Herta, Madeleine von Sääf
Geburtsdatum:	21. April 1914
Geburtsort:	Baden i. Aargau, Schweiz
Nationalität:	Deutsches Reich (arisch)
Name des Vaters:	Hans von Sääf
Beruf des Vaters:	Dipl. Ing.
Name der Mutter:	Margarethe von Sääf. geb. Philipp
Schulausbildung:	Volksschule (in Wien, XIII) Herbst 1920 — Juni 1924
	Reformreal-Gymnasium (in Wien, XIII) Herbst 1924 — Juni 1932
	Abgeschlossen durch die Reifeprüfung im Juni 1932
Hochschulstudium:	Chemie
	1. u. 2. Sem. 1932/33, II. Chem. Labor. d. Univ. Wien (Prof. E. Späth)
	3. u. 4. Sem. 1933/34, Montclair State College, New Jersey, U.S.A. (als Austauschstudentin)
	5. — 8. Sem. 1934/36, Vassar College, New York, U.S.A.
	9. Sem. (zweite Hälfte Winter-Sem. u. Sommer-Sem. 1937) Chem. Labor. d. Univ. Heidelberg (Prof. K. Freudenberg)
	10. — 13. Sem. 1937/39, Kaiser-Wilhelm-Institut f. physikalische Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem (Prof. P.A. Thiessen u. Doz. Dr. A. Lüttringhaus)
Abgelegte Examia:	Bacchelor of Science — Juni 1935; Vassar College
	Master of Science — Juni 1936; Vassar College
	II. Verbandsexamen — Oktober 1937 Heidelberg

Die vorliegende Arbeit wurde im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. P. A. Thiessen und unter Leitung von Herrn Doz. Dr. A. Lüttringhaus in der Zeit vom Dezember 1937 bis August 1939 ausgeführt.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Doz. Dr. A. Lüttringhaus für wertvolle Ratschläge und Herrn Prof. Dr. P. A. Thiessen für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit sehr herzlich danken.